

**А.И. Жебентяев
А.К. Жерносек
И.Е. Талуть**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Витебск
2015**

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
УО «Витебский государственный медицинский университет»

А.И. Жебентяев
А.К. Жерносек
И.Е. Талуть

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по
медицинскому образованию Республики Беларусь в качестве
пособия для студентов учреждений высшего образования,
обучающихся по специальности 1-79 01 08 «Фармация»

Витебск
2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	5
1.1. Основные понятия	5
1.2. Классификация	10
Глава 2. КОНДУКТОМЕТРИЯ	13
2.1. Теоретические основы и классификация	13
2.2. Измерение аналитического сигнала	17
2.3. Практическое применение	19
2.3.1. Прямая кондуктометрия	19
2.3.2. Кондуктометрическое титрование	22
2.3.3. Высокочастотная кондуктометрия	24
Глава 3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	26
3.1. Теоретические основы и классификация	26
3.2. Измерение аналитического сигнала	28
3.3. Индикаторные электроды	29
3.3.1. Металлические электроды	29
3.3.2. Ионоселективные электроды	30
3.4. Прямая потенциометрия	49
3.5. Потенциометрическое титрование	52
3.5.1. Обнаружение конечной точки титрования	53
3.5.2. Практическое применение	55
Глава 4. КУЛОНОМЕТРИЯ	60
4.1. Общая характеристика и классификация	60
4.2. Прямая кулонометрия	62
4.3. Кулонометрическое титрование	66
Глава 5. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	74
5.1. Общая характеристика и классификация	74
5.2. Измерение аналитического сигнала	76
5.3. Вольтамперограмма	79
5.4. Современные разновидности вольтамперометрии	84
5.5. Практическое применение	89
5.6. Амперометрическое титрование	93
Глоссарий	96
Литература	105

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимические методы анализа основаны на электрохимических процессах, протекающих в электрохимической ячейке. В качестве аналитического сигнала в таких методах используют параметры, связанные с содержанием определяемого вещества или со свойствами электрохимической ячейки: сила тока, потенциал электрода, количество электричества, электропроводность и др.

С помощью электрохимических методов можно решать различные задачи химического анализа. Они позволяют определять как неорганические, так и органические вещества с высокой чувствительностью (кулонометрия, вольтамперометрия), избирательностью и экспрессностью (ионометрия, электрогравиметрия). Простота выполнения и невысокая стоимость аппаратуры, а также лёгкость автоматизации аналитического цикла позволяют использовать электрохимические методы для детектирования веществ в потоках жидкостей.

В настоящем пособии изложены теоретические основы электрохимических методов анализа, показаны их аналитические возможности и области использования. Особое внимание уделено применению электрохимических методов в фармацевтическом, в том числе фармакопейном, анализе, вследствие чего данное пособие может быть полезным при изучении не только аналитической, но и фармацевтической химии.

Авторы выражают признательность сотрудникам фармацевтического факультета ВГМУ за помощь, оказанную при написании данного пособия, за все критические замечания и пожелания, высказанные при его обсуждении.

Авторы искренне признательны рецензентам за ценные рекомендации и замечания, сделанные при рецензировании учебного пособия.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Основные понятия

Электрохимическими называют методы анализа, основанные на использовании процессов, происходящих в электрохимической ячейке.

Электрохимическая ячейка – система, состоящая из электродов и электролита, контактирующих между собой.

Электродом называется граница раздела, на которой электронный механизм переноса заряда (направленное движение электронов) меняется на ионный (направленное движение ионов). В менее строгом смысле под термином «электрод» часто подразумевают проводник электрического тока с электронной проводимостью.

Под *электролитом* понимают среду, в которой происходит перенос заряда в результате направленного движения ионов. Электролит должен хорошо растворять определяемые вещества, химически не взаимодействовать с ними. Он должен иметь высокую электропроводность и низкую вязкость. В качестве электролитов в электрохимических методах анализа обычно используют растворы солей, имеющих высокую подвижность ионов, и содержащих устойчивые к окислению анионы (перхлораты, нитраты) и катионы щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и др. Применяют 0,01–0,1 моль/л растворы хлоридов калия, натрия, лития, а также ацетатные (фосфатные, боратные) буферные растворы. В основном в качестве электролитов применяются водные растворы. В случае анализа нерастворимых в воде органических соединений используют неводные протонные (спирты, органические и неорганические кислоты, аммиак) и апротонные (ацетонитрил, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран) растворители.

Электрохимические ячейки обычно изготавливают из химически стойкого материала, например, кварца или термостойкого стекла (пирекс).

Использование химически инертного полимера (тефлон) позволяет определять микроколичества металлов и органических соединений, так как они практически не адсорбируются на тефлоне.

Электроды, входящие в состав электрохимической ячейки, могут находиться в одном растворе либо в разных растворах, контактирующих друг с другом с помощью солевого мостика или через пористую перегородку (рис. 1.1). Ячейки первого типа называются *ячейками без жидкостного соединения*, второго типа – *ячейками с жидкостным соединением*.

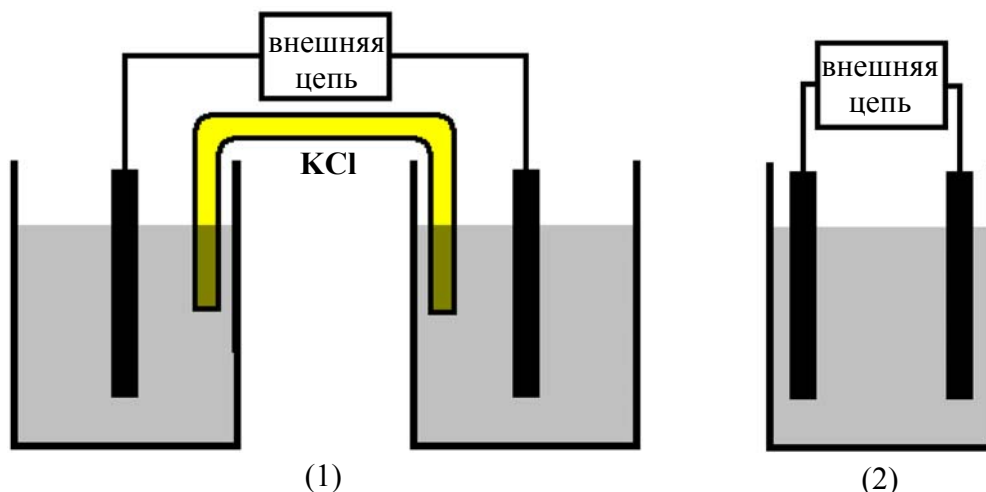


Рис. 1.1. Электрохимическая ячейка с жидкостным соединением (1)
и без жидкостного соединения (2)

В состав электрохимической ячейки должно входить, по крайней мере, два электрода: индикаторный и электрод сравнения. В некоторых случаях в состав электрохимической ячейки может входить ещё и третий электрод, называемый *вспомогательным* (противоэлектрод). Этот электрод служит источником электронов либо, наоборот, играет роль стока электронов и тем самым обеспечивает возможность протекания электрического тока через ячейку. Как правило, ни сила тока, ни потенциал вспомогательного электрода не измеряются. Вспомогательный электрод изготавливают из инертного материала.

Индикаторным называется электрод, на котором происходят электрохимические процессы, приводящие к возникновению аналитического сигнала.

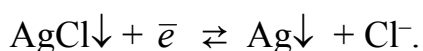
Устройство индикаторного электрода и материал, из которого он изготовлен, зависят от метода анализа и веществ, определяемых с его помощью. Электроды из химически инертных материалов (платины, углерода) чувствительны ко всем окислительно-восстановительным реакциям. К

ионам или к частицам, которые присоединяют ионы, чувствительны электроды с ионной проводимостью. В вольтамперометрии, в качестве индикаторных широко используются ртутные электроды. Основное достоинство таких жидких электродов – хорошо воспроизводимая поверхность, так как изготовление твердых электродов с одинаковыми свойствами различных участков поверхности является трудной задачей. Применяют стационарные и нестационарные ртутные электроды (ртутный капающий электрод). Стационарный ртутный электрод имеет вид висячей капли или тонкой пленки ртути, нанесенной на металлическую (золото, серебро) или графитовую подложку. Ртутный капающий электрод представляет собой стеклянный капилляр, который соединяется с резервуаром ртути. Под давлением высокого столба ртути ртуть вытекает из капилляра.

Индикаторный электрод, который за время измерения оказывает значительное влияние на состав анализируемого раствора, называется *рабочим*. Например, ртутный электрод в вольтамперометрии является индикаторным электродом, а в кулонометрии – рабочим, так как при кулонометрических измерениях состав раствора изменяется.

Эталон, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода, называется *электродом сравнения*. Потенциал электрода сравнения должен быть хорошо воспроизводимым; не изменяться во времени; не зависеть от состава анализируемого раствора, действия электрического тока. На практике в качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещённую в раствор хлорида калия (рис. 1.2). В данном электроде протекает реакция:



Потенциал хлоридсеребряного электрода зависит от активности хлорид-ионов во внутреннем растворе:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

При использовании насыщенного раствора KCl потенциал хлоридсеребряного электрода при температуре 25 °C равен +0,2223 В.

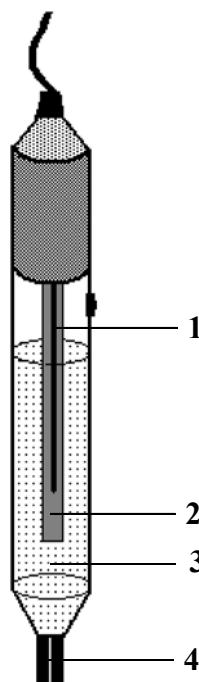
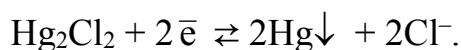


Рис. 1.2. Насыщенный хлоридсеребряный электрод:

1 – серебряная проволока, покрытая AgCl; 2 – внутренний насыщенный раствор KCl; 3 – внешний насыщенный раствор KCl; 4 – асбестовое волокно

Каломельный электрод состоит из ртути, покрытой пастой, содержащей Hg_2Cl_2 (каломель), и контактирующей с насыщенным раствором KCl. Уравнение потенциалоопределяющего процесса для данного электрода имеет вид:



Потенциал насыщенного каломельного электрода при 25 °С равен +0,2438 В.

Если в электрохимической ячейке протекают электрохимические реакции, то в зависимости от режима работы она может представлять собой гальванический элемент либо электролитическую ячейку (рис. 1.3). В *гальваническом элементе* происходит превращение энергии химической реакции в электрическую. В таком режиме электрохимическая ячейка работает при потенциометрических измерениях. В *электролитической ячейке* электрическая энергия, передаваемая извне, преобразуется в химическую. Данный вариант ячейки используется в кулонометрии, электрогравиметрии и вольтамперометрии

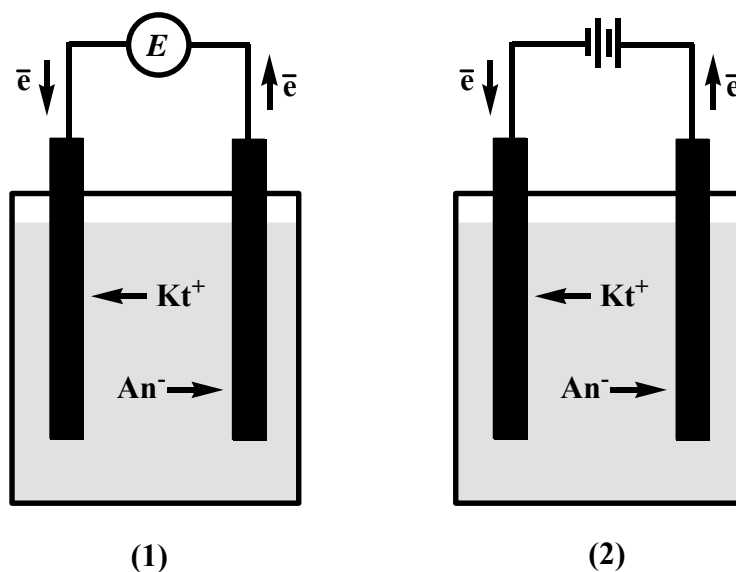


Рис. 1.3. Гальванический элемент (1) и электролитическая ячейка (2)

Если во внешней цепи не протекает электрический ток, то потенциал индикаторного электрода подчиняется уравнению Нернста и называется *равновесным*. Наличие электрического тока в цепи приводит к отклонению величины потенциала электрода от рассчитанной по уравнению Нернста. Такое явление называется *поляризацией*, а электрод (или электрохимическая ячейка) – *поляризованным*. Причиной поляризации могут быть как химические, так и физические изменения электродов при прохождении через них электрического тока, медленная скорость переноса вещества к электроду и др. Различают два вида поляризации: концентрационную и кинетическую.

Концентрационная поляризация (η_c), или *перенапряжение* возникает вследствие медленной диффузии вещества из объёма раствора к поверхности электрода и приводит к уменьшению потенциала электрода. Концентрационная поляризация зависит от концентрации электроактивного вещества и электролита, скорости перемешивания раствора и размера электрода. В том случае, когда измеряют величину равновесного потенциала, концентрационная поляризация является нежелательным процессом, и её стремятся свести к минимуму. Для её устранения, анализируемый раствор постоянно перемешивают и, кроме того, плотность тока на индикаторном электроде должна быть незначительной. В вольтамперометрических методах анализа концентрационная поляризация, наоборот, необходима. В таких методах измерение проводят в разбавленных неперемешиваемых растворах, используя электроды с большой плотностью тока.

Кинетическая поляризация, или *активационное перенапряжение* (η_t) обусловлена медленным переносом электронов на поверхности электродов.

Глава 1

Кинетическая поляризация уменьшается с понижением силы тока и повышением температуры. Величина кинетической поляризации зависит также от природы окислительно-восстановительной системы и материала электрода (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Потенциалы выделения (25 °С) H_2 из 1 М H_2SO_4 для разных электродов и при различной величине плотности тока

Электрод	Потенциал (В) при плотности тока (А/см ²)				
	0,001	0,01	0,1	1,0	5,0
Ag	0,097	0,13	0,3	0,48	0,69
Cu	-	-	0,35	0,48	0,55
графит	0,002	-	0,32	0,60	0,73
Hg	0,8	0,93	1,03	1,07	-
Ni	0,14	0,3	-	0,56	0,71
Pt (гладкая)	0,0000	0,16	0,29	0,68	-
Pt (платинированная)	0,0000	0,030	0,041	0,048	0,051

1.2. Классификация

Известно несколько способов классификации электрохимических методов анализа.

Согласно IUPAC различают три группы электрохимических методов анализа:

■ методы, в которых не должны приниматься во внимание ни двойной электрический слой, ни какие-либо электродные реакции;

■ методы, связанные с явлениями в двойном электрическом слое, но для которых не должны приниматься во внимание никакие электродные реакции;

■ методы, связанные с электродными реакциями.

К первой группе методов относится, например, кондуктометрия; второй – метод анализа, основанный на использовании зависимости поверхностного натяжения на границе «электрод – раствор» от концентрации вещества в растворе. Представителями третьей группы электрохимических методов анализа являются: электрогравиметрия, кулонометрия, потенцио-

метрии (методы с применением постоянных факторов возбуждения) и вольтамперометрии (методы с применением переменных факторов возбуждения).

В зависимости от наличия электрического тока в цепи электрохимические методы делят на две группы:

- статические,
- динамические.

В случае *статических методов* сила тока в цепи равна нулю. К этой группе относятся потенциометрические методы, в которых используется зависимость величины электродного потенциала от активности (концентрации) вещества в растворе. В *динамических методах* в цепи протекает электрический ток. К данной группе электрохимических методов анализа относятся кондуктометрия, кулонометрия, электрогравиметрия, вольтамперометрия.

Аналитический сигнал в электрохимических методах анализа зависит от различных физических параметров: электропроводности раствора, ЭДС гальванического элемента, силы тока электролиза или количества электричества, пошедшего на него и др. В табл. 1.2 приведена классификация основных электрохимических методов анализа **в зависимости от измеряемого параметра**.

Таблица 1.2

Классификация основных электрохимических методов анализа по измеряемому параметру

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
Кондуктометрия	Удельная электропроводность – κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	Переменный ток (~ 1000 Гц)
Потенциометрия	Потенциал электрода (ЭДС ячейки) – E , В	$I = 0$
Кулонометрия	Количество электричества – Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$
Электрогравиметрия	Изменение массы электрода – m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$
Вольтамперометрия/ полярография	Сила тока – I , мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$

В зависимости от цели электрохимические методы анализа могут быть прямыми и косвенными. В *прямых методах* используется зависимость электрического параметра от концентрации (активности) вещества. Например, методом прямой кондуктометрии по величине электропроводности

определяют суммарную концентрацию различных ионов в растворе. В *косвенных методах* изменение величины электрического параметра используется для обнаружения конечной точки титрования. Например, в методе кондуктометрического титрования обнаружение конечной точки титрования проводят по графику зависимости электропроводности от количества добавленного титранта.

Большинство электрохимических методов анализа появилось в первой половине XX века. Значительный вклад в развитие данной группы методов анализа внёс И.М. Кольтгоф.



**Кольтгоф (Kolthoff)
Исаак Мориц
(1894–1993)**

Кольтгоф – один из ведущих химиков-аналитиков XX века. Родился в г. Альмело (Нидерланды). После окончания средней школы из-за того, что для изучения «чистых» наук требовалось знание латинского и греческого языков, был вынужден поступить на фармацевтический факультет Утрехтского университета. В 1915 г. получил диплом «аптекаря». В 1918 г. защитил диссертацию на соискание степени доктора философии («Основы иодометрии»). После защиты диссертации работал в Утрехтском университете, в том числе в 1923–1927 г.г. приват-доцентом по электрохимии. С 1927 г. жил и работал в США (1927–1962 г.г. профессор аналитической химии в университете Миннесоты). После выхода в 1962 г. на пенсию продолжал заниматься научной работой.

За время своей научной карьеры Кольтгоф опубликовал около 950 научных трудов, касающихся различных аспектов аналитической химии: электрохимические методы анализа, протолитические и окислительно-восстановительные реакции, теоретическое обоснование титриметрических методов анализа, образование и свойства осадков, химия неводных растворов, кинетические методы анализа и др. Он написал ряд популярных учебников по аналитической химии и создал научную школу.

КОНДУКТОМЕТРИЯ

2.1. Теоретические основы и классификация

Кондуктометрия – это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении удельной электропроводности (или сопротивления) растворов электролитов.

Кондуктометрия как метод анализа предложен в 1903 г. немецкими учёными Фридрихом Кюстером (Kuster) и М. Грютерсом (Gruters). В 1923 г. И.М. Кольтгоф написал первую монографию, посвящённую данному методу анализа. В 1946 г. независимо друг от друга Дж. Форман (Foreman) и Д. Крисп (Krisp), а также Ф. Йенсен (Jensen) и А. Паррак (Parrack) предложили высокочастотное кондуктометрическое титрование.

Электропроводность раствора (K – «каппа») – это величина, обратно пропорциональная его сопротивлению (R).

Электрическое сопротивление и электропроводность раствора электролита, находящегося между двумя электродами, площадь поверхности которых равна S , и расстояние между которыми равно l , рассчитываются по следующим формулам:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.1)$$

$$K = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (2.2)$$

где κ – удельная электропроводность раствора.

В аналитических целях электропроводность не используется, так как она зависит от размеров и формы проводника. Удельная электропроводность, характеризующая лишь токопроводящую среду, не зависит от этих параметров.

Размерность электрического сопротивления – Ом, электропроводности – См (сименс) = Ом⁻¹, K – Ом·см (в СИ Ом·м), κ – См·см⁻¹ (в СИ См·м⁻¹). *Удельная электропроводность* (См·см⁻¹) численно равна электропроводности слоя раствора длиной 1 см, находящегося между электродами площадью 1 см².

Удельная электропроводность связана с молярной концентрацией эквивалента вещества (моль/л) формулой:

$$\kappa = \lambda c_{\text{экв}} \cdot 10^{-3}, \quad (2.3)$$

где λ – эквивалентная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Эквивалентная электропроводность (λ) представляет собой электропроводность объёма раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества (фактор эквивалентности равен $1/z$, где z – заряд иона), при условии, что электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга. Аналогичная величина, относящаяся не к эквивалентам, а к формульным единицам веществ, называется молярной электропроводностью (Λ).

При малых и средних концентрациях (до 2–4 моль/л) удельная электропроводность раствора прямо пропорциональна концентрации электролита в растворе, т.е. числу ионов в растворе (рис. 2.1).

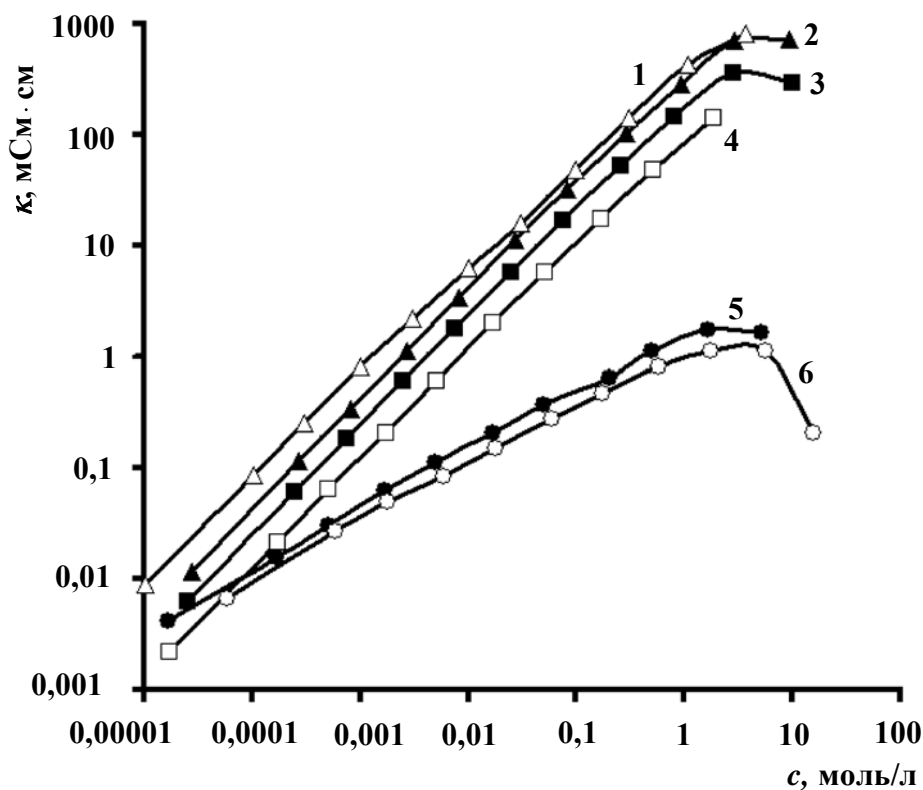


Рис. 2.1. Зависимость удельной электропроводности (25 °C) от молярной концентрации вещества в растворе:
1 – H_2SO_4 ; 2 – HCl ; 3 – NaOH ; 4 – NaCl ; 5 – CH_3COOH ; 6 – NH_3 .

При больших концентрациях зависимость удельной электропроводности от концентрации отклоняется от прямолинейной, а при концентрациях больше 8–10 моль/л удельная электропроводность раствора начинает

уменьшаться. Это обусловлено тем, что ионов в растворе становится очень много, межйонные взаимодействия увеличиваются, расстояния между ионами уменьшаются, что приводит к уменьшению скорости движения ионов. Для слабых электролитов наличие максимума на кривой зависимости удельной электропроводности от концентрации связано с тем, что с увеличением концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. При бесконечном разбавлении раствора величина удельной электропроводности стремится к нулю.

Эквивалентная электропроводность равна произведению абсолютной скорости движения иона (u) на постоянную Фарадея:

$$\lambda_i = u_i F. \quad (2.4)$$

В идеальном растворе эквивалентная электропроводность не зависит от концентрации. В реальных растворах при различных концентрациях электролита величины λ могут различаться. При уменьшении концентрации и ионной силы скорости движения ионов возрастают, поэтому эквивалентная электропроводность увеличивается (рис. 2.2).

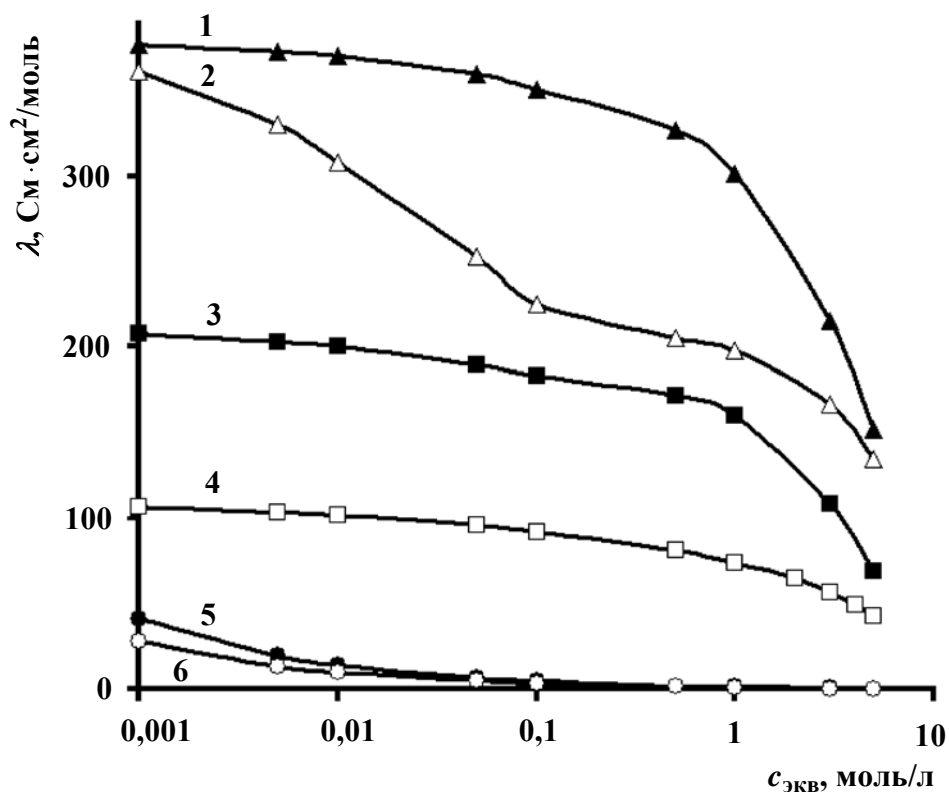


Рис. 2.2. Зависимость эквивалентной электропроводности (18 °C) от молярной концентрации эквивалента:

1 – HCl; 2 – H₂SO₄; 3 – NaOH; 4 – NaCl; 5 – CH₃COOH; 6 – NH₃.

При бесконечном разбавлении молярная электропроводность достигает некоторого предельного (ненулевого) значения, называемого предельной эквивалентной электропроводностью λ^0 . Согласно *закону Кольрауша* (2.5) эквивалентная электропроводность электролита равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов, образующихся при его диссоциации:

$$\lambda^0 = \lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0. \quad (2.5)$$

Кольрауш (Kohlrausch) Фридрих Вильгельм Георг (1840–1910) – немецкий физик и физикохимик. Основные работы в области физической химии были посвящены изучению растворов электролитов. В 1879 г. установил закон аддитивности электропроводности при бесконечном разбавлении электролитов.

Значения λ^0 для некоторых ионов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Значения λ^0 для некоторых катионов и анионов (25 °С)

Катион	λ^0 , См·см ² /моль	Анион	λ^0 , См·см ² /моль
H ₃ O ⁺	350,1	OH ⁻	197,6
1/2Pb ²⁺	71	1/4[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	110,4
1/3Fe ³⁺	69	1/3[Fe(CN) ₆] ³⁻	100,9
1/3Cr ³⁺	67	CrO ₄ ²⁻	85
1/2Fe ²⁺	53,5	1/2SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,7	Br ⁻	78,1
K ⁺	73,5	I ⁻	76,8
Ag ⁺	61,9	Cl ⁻	76,3
1/2Co ²⁺	53	1/2C ₂ O ₄ ²⁻	74,1
1/2Ca ²⁺	59,5	NO ₃ ⁻	71,4
1/2Ba ²⁺	63,9	1/2CO ₃ ²⁻	69,3
1/3 Al ³⁺	61	1/3PO ₄ ³⁻	69,0
1/2Mg ²⁺	53,1	ClO ₄ ⁻	67,3
1/2Cu ²⁺	56,6	SCN ⁻	66,5
1/2Mn ²⁺	53,5	ClO ₃ ⁻	64,6
Na ⁺	50,1	F ⁻	55,4
1/2Zn ²⁺	52,8	HCOO ⁻	54,6
1/2Ni ²⁺	50	CH ₃ COO ⁻	41
Li ⁺	38,7	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4

Самую высокую предельную молярную электропроводность среди катионов имеет катион гидроксония, а среди анионов – гидроксид-ион. Это связано с их способностью передавать свой заряд через молекулы растворителя по особому «эстафетному» механизму, на что затрачивается значительно меньше времени, чем для непосредственного перемещения к электроду.

На удельную и молярную электропроводность влияет природа растворителя. Это влияние связано с вязкостью растворителей и их диэлектрической проницаемостью. Установлено, что чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем ниже электропроводность. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью уменьшаются константы диссоциации электролитов.

Электропроводность раствора зависит от температуры, с увеличением температуры на 1 °С она повышается на 1,5–2,5 %. При повышении температуры уменьшаются вязкость растворов и сольватация ионов, что соответственно сказывается на скорости движения ионов. Поэтому температуру при работе следует поддерживать постоянной.

Классификация кондуктометрических методов. В зависимости от наличия контакта между электролитом и электродами кондуктометрические измерения могут быть *контактными* и *бесконтактными*. В зависимости от используемого тока различают *переменнотокową* и *постояннотокową* (используется значительно реже) кондуктометрию. Переменнотокová кондуктометрия, в свою очередь, бывает *низкочастотной* (частота используемого тока меньше 0,1 МГц) и *высокочастотной* (больше 0,1 МГц). В зависимости от применения кондуктометрия может быть *прямой* и *косвенной* (*кондуктометрическое титрование*).

2.2. Измерение аналитического сигнала

Контактные кондуктометрические измерения проводят в ячейке для измерения электропроводности.

Простейшая кондуктометрическая ячейка представляет собой стеклянный сосуд с двумя закреплёнными плоскопараллельными платиновыми электродами (рис. 2.3). Для уменьшения концентрационной поляризации используют платинированную (покрытую платиновой чернью) платину, имеющую большую площадь поверхности. Раствор, находящийся в ячейке, постоянно перемешивается. Ячейку подключают к источнику переменного тока, имеющего частоту около 1000 Гц. При прохождении электрического тока через раствор электролита возможно протекание электрохимических реакций и поляризация электродов. Эти явления менее выражены в случае переменного тока.

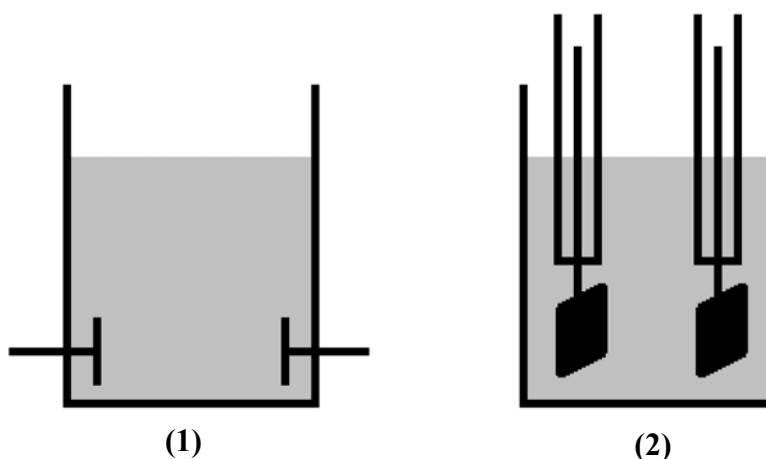


Рис. 2.3. Ячейки для измерения электропроводности:
1 – с жёстко фиксированными электродами; 2 – для кондуктометрического титрования.

Известно несколько типов кондуктометрических ячеек: ячейки с закрепленными в сосуде электродами, которые содержат определенный объем раствора; жестко закрепленные электроды, которые помещаются в раствор перед измерением электропроводности (ячейки для кондуктометрического титрования); ячейки проточного типа.

Непосредственно измеряемой величиной в кондуктометрии является сопротивление. Сопротивление раствора можно измерять с помощью моста Уитстона. Мосты переменного тока могут быть уравновешенными и неуравновешенными. В случае уравновешенного моста (рис. 2.4) величины сопротивлений R_1 , R_2 и R_3 должны быть такими, чтобы мост пришёл в состояние равновесия, при котором сила тока в измерительной диагонали равна нулю (или имеет минимальное значение).

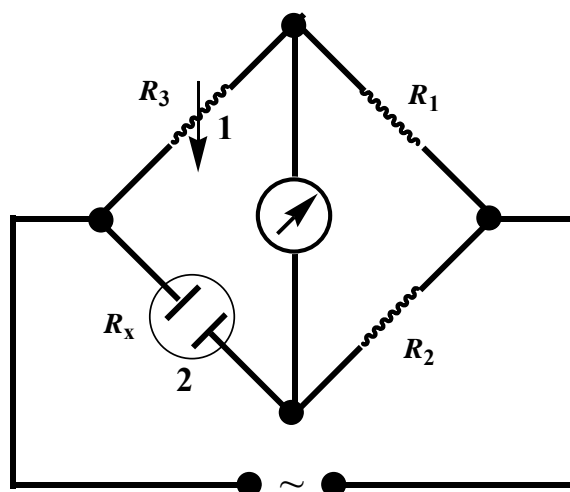


Рис. 2.4. Мост Уитстона, используемый в кондуктометрии:
1- переменное эталонное сопротивление, 2 – кондуктометрическая ячейка.

Величины измеряемого сопротивления и удельной электропроводности равны:

$$R_x = \frac{R_3 R_2}{R_1}, \quad (2.6) \quad \kappa = \frac{l}{R_x S}. \quad (2.7)$$

Измерить с удовлетворительной точностью величины l и S трудно, поэтому вначале измеряют сопротивление раствора, удельная электропроводность которого точно известна. В качестве такого стандарта используется раствор KCl. В справочной литературе можно найти величины удельных электропроводностей для растворов с разной молярной концентрацией (молярностью, массовой долей) хлорида калия при разной температуре. В табл. 2.2 в качестве примера приведены значения удельных электропроводностей водных растворов хлорида калия согласно Государственной фармакопее Республики Беларусь.

Таблица 2.2

Значения удельных электропроводностей растворов KCl (20 °C)

Содержание KCl, г/1000 г раствора	κ , мкСм·см ⁻¹
0,7455	1330
0,0746	133,0
0,0149	26,6

Отношение $l/S = k$ называется *постоянной (константой) ячейки*. При использовании данной величины формула для расчёта удельной электропроводности приобретает следующий вид:

$$\kappa_x = \frac{k}{R_x} = \kappa_{\text{KCl}} \frac{R_{\text{KCl}}}{R_x}. \quad (2.8)$$

2.3. Практическое применение

2.3.1. Прямая кондуктометрия

Метод прямой кондуктометрии основан на существовании (в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов) прямолинейной зависимости между удельной электропроводностью и концентрацией. Поскольку электропроводность раствора является аддитивной величиной, прямая кондуктометрия обладает малой избирательностью и используется

лишь в тех случаях, когда достаточно знать общую концентрацию ионов в растворе, например, при контроле качества воды, определении суммарного содержания солей в природных водах.



Во многих фармакопеях кондуктометрия применяется для контроля содержания солей в образцах воды, которая используется для изготовления лекарственных средств. В табл. 2.3 приведены максимальные величины удельной электропроводности, допустимые для воды очищенной (такой растворитель используется для приготовления нестерильных лекарственных средств) и воды для инъекций при различных температурах. Для сравнения в данной таблице показаны величины удельной электропроводности абсолютно чистой воды.

Таблица 2.3

Допустимые величины удельной электропроводности воды

Температура, °C	Удельная электропроводность, мкСм·см ⁻¹		
	вода очищенная	вода для инъекций	абсолютно чистая вода
0	2,4	0,6	0,01161
10	3,6	0,9	0,02315
20	4,3	1,1	0,04205
25	5,1	1,3	0,05508
30	5,4	1,4	0,07096
40	6,5	1,7	0,1127
50	7,1	1,9	0,1702
60	8,1	2,2	0,2457
70	9,1	2,5	0,3416
80	9,7	2,7	0,4593
90	9,7	2,7	0,5977
100	10,2	3,1	0,7569

Ниже рассмотрен пример расчёта содержания солей в воде с использованием данных, приведенных в табл. 2.3.

Пример 2.1. Рассчитайте максимально допустимую концентрацию соли (в расчёте на хлорид натрия, мг/л) в образце воды очищенной при 20 °C.

Максимально допустимая величина удельной электропроводности воды очищенной при 20 °С составляет $4,3 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹. Эта величина почти в 100 раз превышает электропроводность абсолютно чистой воды при данной температуре, поэтому величину к растворителя можно не учитывать. Поскольку концентрация ионов в растворе мала, то эквивалентные электропроводности ионов можно принять равными их предельным эквивалентным электропроводностям.

Согласно формуле (2.5) и табл. 2.3 предельная эквивалентная электропроводность NaCl равна:

$$\lambda^0 = 50,1 + 76,3 = 126,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В соответствии с (2.3) концентрация NaCl в растворе равна:

$$c = \frac{\kappa \cdot 10^3}{\lambda} = \frac{4,3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{126,4} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (или 2,0 мг/л)}.$$

Прямая кондуктометрия применяется также для определения содержания солей в биологических жидкостях (сыворотка крови, желчь, желудочный сок, слюна), а также при анализе соков, вин, напитков и др. Кондуктометрический детектор используется в ВЭЖХ.

Прямую кондуктометрию используют для определения физико-химических характеристик вещества (константы кислотности, произведения растворимости и др.). Расчёт произведения растворимостью, основанного на результатах кондуктометрических измерений, показан в примере 2.2.

Пример 2.2. Удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра при 20 °С оказалась равной $2,9 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹. Удельная электропроводность используемого в качестве растворителя образца воды при этой же температуре – $1,0 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹. Рассчитайте по этим данным величину произведения растворимости AgCl при 20 °С.

Вначале, как и в примере 2.1, необходимо рассчитать молярную концентрацию AgCl в его насыщенном растворе. Поскольку величины удельных электропроводностей раствора и растворителя соизмеримы при расчёте необходимо учитывать электропроводность воды.

$$\lambda^0(\text{AgCl}) = 61,9 + 76,3 = 138,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$c(\text{AgCl}) = \frac{(2,9 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-6}) \cdot 10^3}{138,2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

2.3.2. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическим титрованием называют метод анализа, основанный на измерении изменения удельной электропроводности раствора в зависимости от количества добавленного титранта. Чаще всего в кондуктометрическом титровании используются протолитические реакции, реже всего – окислительно-восстановительные. Электропроводность исходного раствора должна заметно отличаться от электропроводности реагента или продукта реакции. Константу ячейки при кондуктометрическом титровании знать не обязательно, поскольку определяют не абсолютное значение удельной электропроводности, а её изменение в процессе титрования. Главное, чтобы в процессе титрования константа ячейки оставалась постоянной.

В качестве примера на рис. 2.5 показана кривая титрования раствора HCl раствором NaOH.

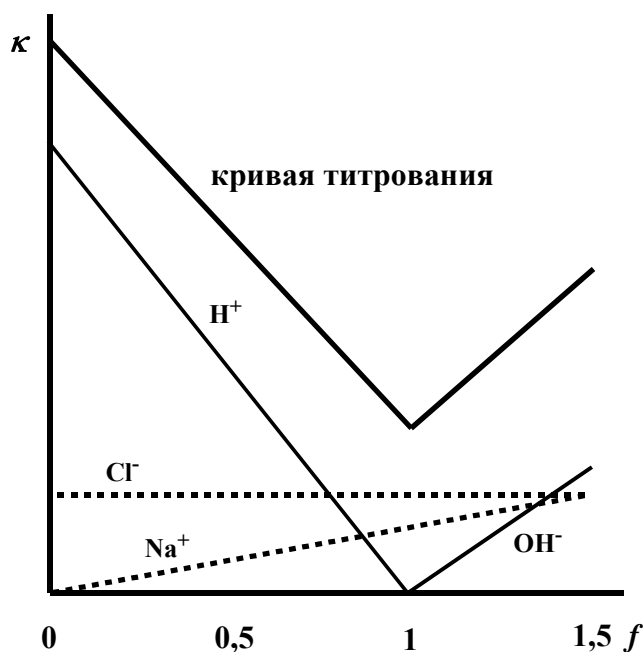


Рис. 2.5. Кривая титрования HCl раствором NaOH с указанием вкладов отдельных ионов (без учёта разбавления раствора)

Вначале величина удельной электропроводности раствора уменьшается вследствие того, что ионы H_3O^+ заменяются менее подвижными ионами Na^+ . После точки эквивалентности в растворе появляется избыток подвижных OH^- ионов, что вновь приводит к значительному увеличению электропроводности. Конечной точке титрования соответствует точка пересечения нисходящей и восходящей ветвей кривой титрования.

Кондуктометрическое титрование может быть использовано в тех случаях, когда трудно провести визуальное обнаружение конечной точки титрования, например, при анализе мутных и окрашенных растворов. Особенно эффективно кислотно-основное кондуктометрическое титрование для анализа сильно разбавленных растворов кислот и оснований, смесей сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований. На рис. 2.6 представлена кривая титрования смеси сильной и слабой кислот.

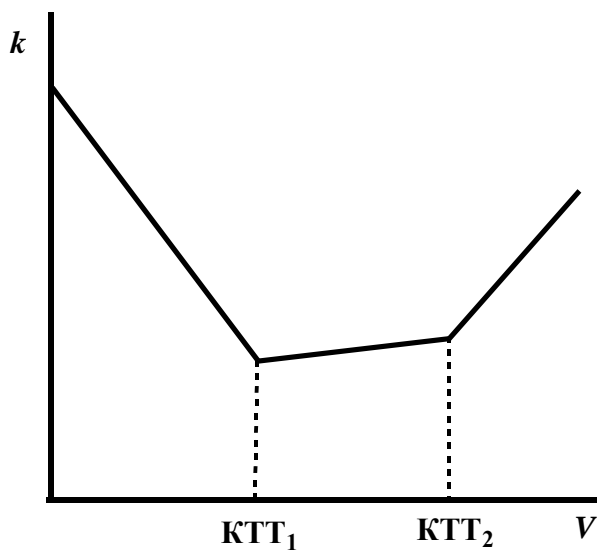


Рис. 2.6. Кривая титрования смеси кислот

При титровании смеси сильной и слабой кислот на кривой титрования имеется две конечные точки титрования. Сначала титруется сильная кислота. Электропроводность раствора при этом уменьшается. Минимальную электропроводность имеет раствор, содержащий соль сильной кислоты и слабую кислоту. Затем титруется слабая кислота. После второй конечной точки титрования электропроводность резко возрастает.

Кондуктометрическое титрование применяется для определения фенолов, органических кислот (салициловой, щавелевой, винной, миндальной и др.), алкалоидов. При использовании в качестве титранта пикролоновой кислоты возможно кондуктометрическое титрование стрихнина, кокаина, морфина, атропина.

Кондуктометрическое титрование с использованием реакций осаждения проводится реже, так как результаты определения зависят от подвижности ионов титранта и осаждаемых ионов, растворимости и постоянства состава осадка. В слабощелочной среде в присутствии этанола проводится

кондуктометрический анализ смеси фторид-, хлорид- и иодид-ионов. Титрование фторид-ионов проводят ацетатом кальция, а хлорид- и иодид-ионы дифференцированно титруются раствором нитрата ртути (I).

В качестве титранта при кондуктометрическом титровании на основе реакций комплексообразования чаще применяют ЭДТА. В ходе титрования увеличивается концентрация ионов водорода, что приводит к увеличению электропроводности растворов до точки эквивалентности. Затем электропроводность уменьшается вследствие взаимодействия выделившихся ионов водорода с анионами ЭДТА.

При расчетах результатов кондуктометрического титрования необходимо вводить поправку на разбавление, так как электропроводность раствора линейно зависит от степени разбавления. Погрешность кондуктометрического определения значительно снижается, если концентрация титранта превышает концентрацию титруемого вещества в десять и более раз.

К основному и непреодолимому недостатку кондуктометрии относится то, что электропроводность является неселективной характеристикой и зависит от всех присутствующих ионов в растворе. Поэтому значимость этого метода снижается.

2.3.3. Высокочастотная кондуктометрия

В *высокочастотной кондуктометрии (осциллометрии)*, применяемой обычно в виде *высокочастотного титрования*, используется электрический ток высокой частоты (мегагерцы). Electrodes в ячейках для высокочастотного титрования не соприкасаются с анализируемым раствором. Существует два типа таких ячеек: емкостная и индуктивная. При использовании *емкостных ячеек* (применяют чаще) ячейку с раствором помещают между двумя металлическими обкладками конденсатора. Измеряют изменение частоты генератора в процессе титрования. *Индуктивная ячейка* помещается внутрь электромагнитной катушки. При титровании происходит изменение величины индуктивности. Емкостные ячейки используют при работе с растворами, имеющими относительно низкую электропроводность, а индуктивные ячейки – для измерений в растворах с высокой электропроводностью.

Высокочастотное титрование проводят в водных и неводных растворах (ледяная уксусная кислота, диметилформамид, смеси ацетон-вода, диоксан-вода и др.). В ледяной уксусной кислоте можно определять хлорную кислоту в присутствии азотной кислоты, а также алкалоиды, антибиотики и другие лекарственные вещества.

К преимуществам высокочастотной кондуктометрии относится возможность анализа растворов как с очень малой, так и с очень большой электропроводностью. Электроды находятся вне раствора, поэтому не происходит их поляризации. Метод может быть использован для анализа агрессивных сред, а также растворов, находящихся в замкнутых сосудах (например, в трубопроводах). Основным недостатком высокочастотного титрования по сравнению с обычной кондуктометрией – более высокая стоимость оборудования.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

3.1. Теоретические основы и классификация

Потенциометрическими называют методы анализа, основанные на измерении зависимости равновесного электродного потенциала от активности определяемого иона. При потенциометрических измерениях электрохимическая система находится в состоянии равновесия, так как суммарный ток, протекающий между электрохимической системой и внешней измерительной цепью, равен нулю или близок к нему. Проведение измерений ЭДС электрохимических цепей не оказывает влияния на равновесия.

Потенциометрические методы анализа возникли на рубеже XIX и XX веков. Первое потенциометрическое титрование нитрата ртути (II) хлоридом калия было проведено в 1893 г. немецким химиком Робертом Берендом (Behrend) (1856–1926). В 1920 г. И.М. Кольтгоф предложил термин «потенциометрическое титрование», а в 1923 г. немецкий учёный Эрнст Мюллер (Müller) (1843–1928) опубликовал монографию, посвящённую этому методу анализа.

В потенциометрии используется электрохимическая ячейка, работающая в режиме гальванического элемента. В состав ячейки входит индикаторный электрод, потенциал которого зависит от активности определяемого иона или от активности хотя бы одного из компонентов протекающей химической реакции, и электрод сравнения (чаще всего хлоридсеребряный), величина потенциала которого постоянна и не зависит от протекания химической реакции в анализируемом растворе. Величина потенциала индикаторного электрода связана с активностью определяемого иона уравнением Нернста, которое для случая, когда коэффициенты в уравнении электродной реакции перед окисленной и восстановленной формами равны 1, имеет вид (для удобства в уравнении использован десятичный, а не натуральный логарифм):

$$E_{\text{инд}} = E_{\text{инд}}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ох}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (3.1)$$

где $E_{\text{инд}}$ – величина реального потенциала индикаторного электрода; $E_{\text{инд}}^0$ – величина стандартного потенциала индикаторного электрода; R – универсальная газовая постоянная, n – число электронов, участвующих в полуреакции; F – число Фарадея; $a_{\text{Ох}}$ и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

ЭДС гальванического элемента – это сумма разности между потенциалами индикаторного электрода и электрода сравнения и диффузионным потенциалом:

$$E = (E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}) + E_{\text{диф}}, \quad (3.2)$$

где E – ЭДС гальванического элемента, $E_{\text{инд}}$ – потенциал индикаторного электрода, $E_{\text{ср}}$ – потенциал электрода сравнения, $E_{\text{диф}}$ – диффузионный потенциал, или потенциал жидкостного соединения.

Диффузионный потенциал возникает в результате неравномерного распределения катионов и анионов вдоль границы раздела растворов двух разных электролитов или растворов разной концентрации одного электролита. Скорость диффузии ионов через поверхность раздела зависит от подвижности ионов и градиента концентрации. На величину диффузионного потенциала влияют заряд и подвижность ионов, концентрация вещества в растворе, природа растворителя и др. С целью устранения диффузионного потенциала применяют раствор электролита (солевой мостик). В качестве электролита используют насыщенные растворы KCl, KNO₃, NH₄NO₃.

Если подставить выражение (3.1) в (3.2) и постоянные для данного гальванического элемента величины ($E_{\text{инд}}^0$, $E_{\text{ср}}$, $E_{\text{диф}}$) объединить в одну константу (K), то выражение для ЭДС гальванического элемента будет иметь такой вид:

$$E = K + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ох}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (3.3)$$

Величину K определяют с помощью стандартных растворов, активности определяемых веществ в которых известны. Если измерения проводятся при постоянной ионной силе, то активности в выражении (11.3) можно заменить концентрациями:

$$E = K + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{c_{\text{Ох}}}{c_{\text{Red}}}. \quad (3.4)$$

Различают два вида потенциометрических измерений: прямые и косвенные. В случае *прямой потенциометрии* («ионометрии») измеряют величину ЭДС и по ней находят активность (концентрацию) определяемого иона. Электродная реакция, используемая в прямой потенциометрии, обязательно должна быть обратимой. В случае *косвенной потенциометрии* («потенциометрического титрования») измеряют величину ЭДС, которая изменяется в ходе химической реакции между определяемым веществом и титрантом. В данном методе желательно, чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой.

3.2. Измерение аналитического сигнала

Измерение ЭДС гальванического элемента проводят в условиях, которые близки к термодинамическим: сила тока, протекающего через ячейку, должна быть равна 0; время, в течение которого проводится измерение, должно быть достаточным для достижения равновесия. При измерении ЭДС в таких условиях можно считать, что величина соотношения активностей окисленной и восстановленной форм вещества у поверхности электрода равна величине этого соотношения в растворе.

Известно два метода измерения ЭДС гальванического элемента: компенсационный и некомпенсационный. При *компенсационном методе* ЭДС исследуемого элемента компенсируется внешним источником напряжения, в электрохимической системе не происходят химические и концентрационные изменения за счет электролиза. В этом методе для измерения ЭДС используется *потенциометр Поггендорфа*. На рис. 3.1 представлена схема потенциометрической установки, состоящей из двух контуров (верхнего и нижнего). Верхний контур включает источник постоянного напряжения, линейное сопротивление AB , переменное сопротивление R . В нижний контур входят линейное сопротивление AB , подвижный контакт C , ключ K_1 для включения стандартного ($E_{ст}$) или исследуемого (E_x) элемента в цепь и ключа K_2 для кратковременного замыкания цепи. В начале работы двойным двухполюсным ключом K_1 вводят стандартный элемент в цепь и с помощью подвижного контакта C и сопротивления R устанавливают нулевое значение тока. Затем вводят в цепь исследуемый элемент и при кратковременном замыкании ключа K_2 перемещают подвижный контакт до нулевого значения тока в нижнем контуре. По шкале линейного сопротивления, калиброванной в вольтах, записывают величину E_x .

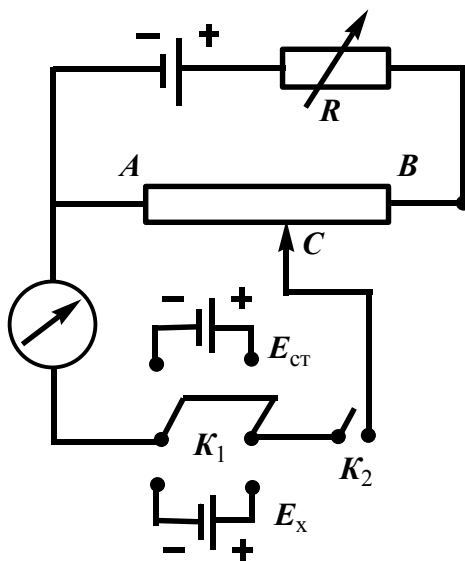


Рис. 3.1. Потенциометр Погендорфа

В случае *некомпенсационного метода* для измерения ЭДС используется электронный вольтметр с очень большим входным сопротивлением (10^{13} Ом), так как внутреннее сопротивление гальванических элементов очень велико.

Приборы, позволяющие определять величину рХ (отрицательного логарифма активности иона Х в растворе), в комплекте с соответствующими ионоселективными электродами, называются *иономерами*. Если прибор предназначен для измерения активности только катионов водорода, то его называют *рН-метром*.

3.3. Индикаторные электроды

В качестве индикаторных в потенциометрии используют металлические и ионоселективные электроды. Металлические электроды обладают электронной проводимостью, ионоселективные – ионной.

3.3.1. Металлические электроды

Металлические электроды могут быть инертными и активными. Для изготовления *инертных* металлических электродов используют химически стойкие металлы (платина, золото, иридий и др.). Примером такого электрода является платиновая пластина, помещённая в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} (обозначение электрода – $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$). Потенциалы инертных электродов («редокс-электроды») зависят от соотношения активностей

восстановленной и окисленной форм, между которыми происходит перенос электронов.

Интервал измеряемых электродных потенциалов зависит от материала, из которого изготовлен электрод: для платиновых электродов – от $-0,1$ до $+0,9$ В, для золотых – от $-1,0$ до $+0,3$ В. Состояние поверхности металлических электродов со временем изменяется и поэтому при работе с такими электродами результаты плохо воспроизводятся. При использовании амальгамы металла (амальгамные электроды) воспроизводимость несколько улучшается. В основном металлические электроды применяются при потенциометрическом титровании, основанном на окислительно-восстановительных реакциях.

Активные электроды изготовлены из металла, образующего восстановленную форму окислительно-восстановительной пары. На поверхности таких электродов устанавливается потенциал, величина которого зависит от активности соответствующего иона. Активные металлические электроды используют при анализе растворов, в которых они не участвуют в химических реакциях с растворителями или электролитом фона.

Различают *активные электроды первого рода*, потенциал которых зависит от активности катионов металла, и *активные электроды второго рода*, потенциал которых зависит от активности аниона, образующего с катионом металла малорастворимое соединение либо устойчивый комплекс. Примером электрода первого рода может служить серебряный электрод ($\text{Ag}^+|\text{Ag}$), потенциал которого зависит от активности катионов серебра в растворе. Электродами второго рода являются, например, хлоридсеребряный и каломельный электроды, потенциалы которых зависят от активности хлорид-ионов (см. гл. 1). Электроды второго рода применяют в качестве электродов сравнения, так как они обладают устойчивым во времени и воспроизводимым потенциалом. Известны также *активные электроды третьего рода*, потенциалы которых косвенно связаны с активностью определяемого вещества. Например, потенциал оксалатного электрода ($\text{Ca}^{2+}(\text{водн}), \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{тв}), \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{тв})|\text{Ag}$) зависит от активности ионов кальция в растворе. Фактически данный электрод реагирует на активность ионов Ag^+ , которая связана с активностью оксалат-ионов, которая, в свою очередь, зависит от активности ионов Ca^{2+} .

3.3.2. Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды (согласно IUPAC) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активности определяемого иона в растворе.

В состав большинства ионоселективных электродов (ИСЭ) входит полупроницаемая мембрана, представляющая собой ситоподобную структуру из подходящего материала. Мембраны бывают твердыми и жидкими. Твёрдые мембраны в ИСЭ могут быть монокристаллическими или поликристаллическими. Последние получают путём прессования порошкообразных веществ. Жидкие мембраны представляют собой раствор ионообменника или ионофора в органическом растворителе, который удерживается пористой перегородкой либо введён в инертную полимерную матрицу. Промежуточное положение между электродами с твёрдыми и жидкими мембранами занимают ИСЭ со стеклянными мембранами. На поверхности таких мембран образуются слои геля, в которых происходят ионообменные процессы.

При работе ионоселективных электродов не протекают окислительно-восстановительные реакции. Зависимость потенциала таких электродов от состава анализируемого раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, образования и растворения осадков, комплексообразования.

Первый ионоселективный электрод (стеклянный рН-чувствительный) был предложен в 1909 г. немецким химиком Фрицем Габером (Haber) (1868–1934) и польским химиком Зигмундом Клеменсевичем (Klemensiewicz) (1886–1963), хотя его практическое использование для измерения рН началось лишь в 1920-х годах. В 1937 г. И.М. Кольтгоф (Kolthoff) и H.L. Sanders разработали первый дисковый электрод на основе галогенидов серебра.

«Прорыв» в создании ионоселективных электродов произошёл в 1960-х годах. В начале 1960-х годов венгерский химик Эрно Пунгор (Pungor) (1923–2007) с сотр. опубликовал первую статью, посвящённую электродам на основе AgI и получил патент на гетерогенные ионоселективные мембраны. Сотрудники фирмы «Orion» (James Ross, Martin Frant) разработали ионоселективный электрод для ионов Ca^{2+} на основе кальциевой соли этилгексилфосфорной кислоты и с применением диоктилфенилфосфоната в качестве растворителя, а затем и фторидселективный электрод, содержащий монокристалл LaF_3 с примесями соединений Eu^{2+} . В 1964 г. Cyril Moore и Berton C. Pressman обнаружили, что некоторые антибиотики увеличивают проникновение ионов через мембрану. Швейцарский химик Wilhelm Simon использовал экстракт грибов, содержащий антибиотик валиномицин, для получения жидкой ионоселективной мембраны. В 1967 г. Rene Bloch, Adam Shatkay и H.A. Sharoff выдвинули идею ввести все компоненты жидкой ионообменной мембраны в поливинилхлоридную матрицу. В 1970 г. полу-

чен первый электрод такого типа, пригодный для практического применения (J.D. Ron Thomas и Gwylm J. Moody). В 1970-е годы разработаны также первые газочувствительные и ферментные электроды.

Значительная роль в разработке теории и практики ионоселективных электродов принадлежит отечественным учёным – сотрудникам химического факультета Белорусского государственного университета (Е.М. Рахманько, В.В. Егоров и др.).

На рис. 3.2 показан общий принцип устройства ионоселективного электрода.

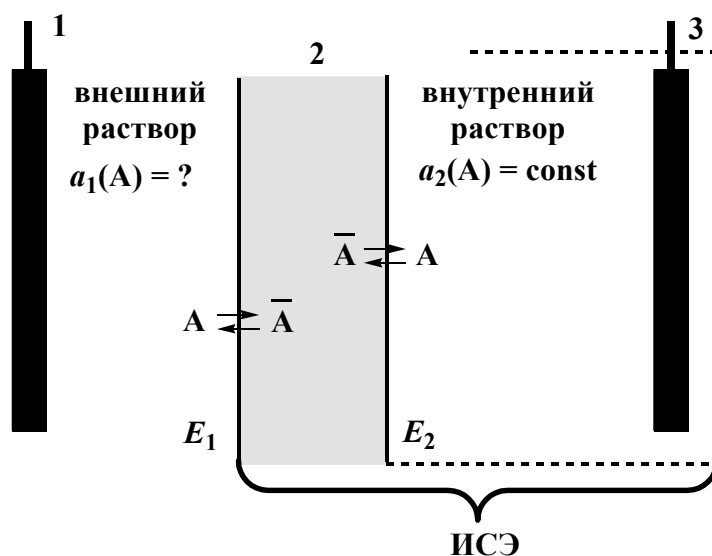


Рис. 3.2. Устройство ионоселективного электрода:
1 – внешний электрод сравнения; 2 – мембрана;
3 – внутренний электрод сравнения.

В состав ИСЭ входят мембрана, внутренний раствор с известной активностью определяемого вещества и внутренний электрод сравнения. Мембрана отделяет внутренний раствор от внешнего (анализируемого) и способна пропускать преимущественно ионы только одного вида. При контакте мембраны с внешним и внутренним растворами, содержащими ионы вещества А с активностями a_1 и a_2 , на обеих сторонах мембраны происходит обмен ионами. Концентрация ионов по разные стороны мембраны становится неодинаковой и на границе раздела возникает разность потенциалов E_1 и E_2 , которую называют *мембранным потенциалом* E_m .

Величина мембранного потенциала равна:

$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (3.5)$$

где z – заряд иона.

Поскольку активность вещества А во внутреннем растворе является постоянной величиной, формулу (3.5) можно представить так:

$$E_m = K + S \lg a_1, \quad (3.6)$$

где S – крутизна электродной функции.

Таким образом, величина потенциала ионоселективного электрода зависит от активности определяемого вещества в растворе. Величина S в выражении (3.6) зависит от температуры и заряда иона. Например, при 25 °С она равна 59,16 мВ для однозарядных ионов и 29,58 мВ – для двухзарядных.

Основные характеристики ионоселективных электродов. К важнейшим характеристикам ионоселективных электродов относятся: интервал выполнения и крутизна электродной функции, селективность и время отклика.

Интервал выполнения электродной функции представляет собой область активностей определяемого вещества (обычно 10^{-1} – 10^{-6} М), в которых потенциал электрода линейно зависит от $\lg a$ (рис. 3.3).

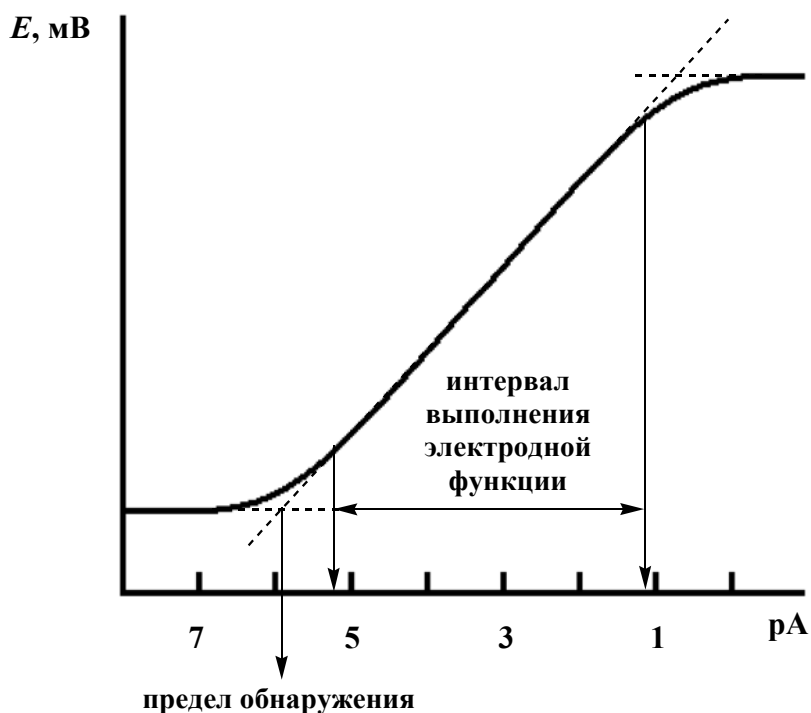


Рис. 3.3. Типичная градуировочная кривая для ионоселективного электрода

Пересечение двух экстраполированных прямых, соответствующих прямолинейным участкам градуировочной кривой для ионоселективного электрода соответствует пределу обнаружения иона-аналита.

Крутизна градуировочной функции (угловой коэффициент градуировочной функции) представляет собой величину S в выражении (3.6). Выше уже были приведены теоретические величины S для одно- и двухзарядных ионов при температуре 25 °С. Обычно на практике крутизна градуировочной функции составляет 50–60 мВ для однозарядных и 25–30 мВ для двухзарядных ионов.

Селективность. Идеальным ионоселективным электродом считается тот, который обладает специфическим откликом на определяемый ион. Однако большинство ионоселективных электродов реагируют на изменение концентрации не только определяемого иона, но и других ионов, присутствующих в растворе. Влияние посторонних ионов на величину потенциала ионоселективного электрода описывается *уравнением Никольского-Эйзенманна*:

$$E = E_i^0 \pm S \lg(a_i + K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}), \quad (3.7)$$

где i – ион-аналит (активность – a_i , заряд – z_i); j – мешающий ион (активность – a_j , заряд – z_j).

Никольский Борис Петрович (1900–1990) – советский физикохимик, академик АН СССР. Работал в Ленинградском университете. Основные научные работы связаны с процессами ионного обмена между твёрдыми системами и растворами.

При отсутствии в растворе мешающих ионов уравнение (3.7) превращается в (3.6). Коэффициент K_{ij}^{pot} (иногда его обозначают как $K_{A/B}$) в уравнении (3.7) называется *потенциометрическим коэффициентом селективности* (коэффициентом потенциометрической селективности) иона-аналита по отношению к мешающему иону. Низкие значения этого коэффициента указывают на высокую селективность электрода по отношению к определяемому иону. Например, если для калий-селективного электрода $K_{K^+, Na^+}^{pot} = 1 \cdot 10^{-4}$, то это значит, что данный электрод в 10^4 раз более чувствителен к иону K^+ по сравнению с ионом Na^+ .

Для определения коэффициента селективности измеряют потенциал электрода в растворах с постоянной активностью мешающего иона (a_j) и переменной активностью определяемого иона-аналита (a_i). Значение K_{ij}^{pot} рассчитывают по формуле:

$$a_i = K_{ij}^{pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}, \quad (3.8)$$

где a_i – активность иона-аналита в точке, где наблюдается отклонение потенциала от нернстовской функции.

Время отклика – промежуток времени, за которое потенциал электрода достигает постоянного значения (обычно 90% от максимальной величины). Чем меньше время отклика, тем лучше электрод.

Классификация ИСЭ и устройство ИСЭ различных типов. Согласно IUPAC различают три группы ионоселективных электродов:

- первичные ионоселективные электроды – электроды с кристаллическими мембранами и электроды с жесткой матрицей (стеклянные);

- электроды с подвижными носителями – положительно и отрицательно заряженными, а также нейтральными переносчиками;

- сенсibiliзирoванные (активированные) электроды – ферментные, газочувствительные.

На рис. 3.4 показана схема *электрода с кристаллической мембраной*. Нижний конец пластмассовой трубки закрыт мембраной. В трубке находится внутренний раствор и вспомогательный электрод (например, хлоридсеребряный). Для изготовления электродов с кристаллическими мембранами применяют вещества (монокристаллы или полученные путём прессования порошков), имеющие при комнатной температуре ионную проводимость. Высокая селективность таких электродов обусловлена тем, что в кристаллы не могут войти посторонние ионы. В качестве малорастворимых ионных соединений обычно используются галогениды серебра, сульфиды серебра, свинца, кадмия, фторид лантана и др. Основные характеристики наиболее часто используемых электродов с кристаллическими мембранами показаны в табл. 3.1.

Высокой селективностью по отношению к ионам фтора обладает фторидный электрод, мембрана которого состоит из кристаллов фторида лантана (LaF_3), активированного фторидами бария или европия. На границе мембраны с внутренним и внешним растворами в таком электроде устанавливается равновесие:



Потенциал фторидного электрода (25 °C, мВ) зависит от активности фторид-ионов:

$$E_M = K - 59,16 \lg a(\text{F}^-) = K + 59,16 \text{pF}. \quad (3.9)$$

При увеличении активности фторид-ионов в растворе (уменьшении pF) потенциал фторидного электрода становится более отрицательным.

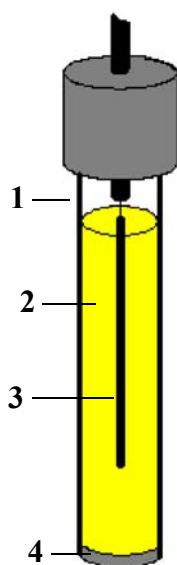


Рис. 3.4. Схема ИСЭ с кристаллической мембраной:
1 – корпус; 2 – внутренний раствор; 3 – внутренний электрод; 4 – мембрана.

Таблица 3.1

**Основные характеристики некоторых ИСЭ
с кристаллической мембраной**

Определяемый ион	Мембрана	Интервал выполнения электродной функции, М	pH	Мешающие вещества
F^-	LaF_3	$10^{-1}-10^{-6}$	4,5–8,0	OH^-
Ag^+ или S^{2-}	Ag_2S	$1-10^{-7}$	2–9 (Ag^+) 13–14 (S^{2-})	Hg^{2+}
Cl^-	$AgCl-Ag_2S$	$1-5 \cdot 10^{-6}$	0–14	Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , NH_3
Br^-	$AgBr-Ag_2S$	$1-5 \cdot 10^{-6}$	2–12	I^- , S^{2-} , CN^- , NH_3
I^-	$AgI-Ag_2S$	$1-2 \cdot 10^{-7}$	3–12	S^{2-} , CN^-
Pb^{2+}	$PbS-Ag_2S$	$1-10^{-7}$	4–7	Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+}

Мембрана сульфидсеребряного электрода состоит из монокристаллов сульфида серебра или спрессованного порошка данного вещества. Такой электрод применяют для определения ионов серебра и сульфид-ионов. Рабочий диапазон сульфидсеребряного электрода соответствует широкой области концентрации – от 1 моль/л до 10^{-7} моль/л. Потенциал электрода зави-

сит от присутствия ионов ртути (II) в растворе, которые образуют с сульфид-ионами малорастворимое соединение, осаждающееся на поверхности электрода. Это явление иногда используется для обнаружения ионов Hg^{2+} .

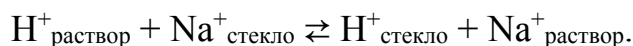
Если мембрана электрода изготовлена из механической смеси Ag_2S и других малорастворимых соединений серебра (AgCl , AgBr , AgI , AgSCN), то такие электроды можно использовать для определения соответствующих анионов, входящих в состав данных соединений. На основе мембран, изготовленных из смеси Ag_2S и сульфидов меди, свинца, кадмия, созданы ионо-селективные электроды для определения катионов данных металлов.

Электроды с жёсткой матрицей имеют стеклянную мембрану, обладающую селективностью по отношению к определённом иону. Различают несколько типов таких электродов:

- электроды для измерения pH (селективность по отношению к различным ионам уменьшается в ряду $\text{H}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \dots \gg \text{Ca}^{2+}$);
- катион-чувствительные электроды ($\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+, \text{Li}^+ \gg \text{Ca}^{2+}$);
- натрий-чувствительные электроды ($\text{Ag}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{K}^+, \text{Li}^+ \gg \text{Ca}^{2+}$).

Стеклянный электрод для измерения pH (рис. 3.5) имеет тонкую pH-чувствительную мембрану, изготовленную из специального стекла, содержащего 22% Na_2O , 6% CaO и 72% SiO_2 . Внутри электрода находится 0,1 М HCl , насыщенный хлоридом серебра, и хлоридсеребряный электрод сравнения. Перед началом работы электрод, хранившийся в сухом виде, вымачивают в 0,1 М HCl . Для того чтобы электрод работал, на внутренней и внешней сторонах мембраны должна образоваться тонкая плёнка гидратированного геля. Ионы H^+ должны вытеснить ионы Na^+ из пустот на поверхности стекла.

В основе работы стеклянного электрода для измерения pH лежит ионообменное равновесие:



Величина потенциала данного электрода (25 °C, мВ) определяется выражением:

$$E_M = K + 59,16 \lg a(\text{H}^+) = K - 59,16 \text{pH}. \quad (3.10)$$

При увеличении активности ионов водорода в растворе (уменьшении pH) величина потенциала стеклянного электрода увеличивается.

Константа в выражении (3.10) учитывает потенциалы внутреннего и внешнего электродов сравнения, а также потенциал асимметрии, изменяющийся в процессе эксплуатации электрода. *Потенциал асимметрии* пред-

ставляет собой разность потенциалов между внутренней и наружной сторонами стеклянной мембраны, возникающая по причине несовпадения свойств разных сторон мембраны.

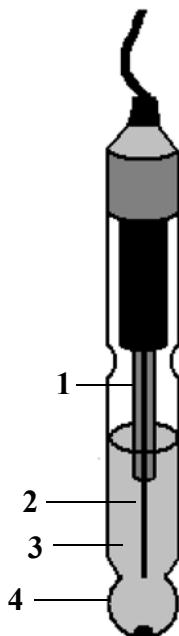


Рис. 3.5. Стеклянный электрод для измерения pH:

1 – внутренний хлоридсеребряный электрод; 2 – серебряная проволока, покрытая AgCl;
3 – 0,1 М HCl, насыщенный AgCl; 4 – стеклянная pH-чувствительная мембрана

Перед началом работы стеклянный электрод для измерения pH градуируют по стандартным буферным растворам. С помощью данного электрода измеряют относительную величину pH, которая связана с pH стандартного буферного раствора выражением

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{ст}} + \frac{(E_x - E_{\text{ст}})}{2,303RT}. \quad (3.11)$$

Для градуировки используют стандартные буферные растворы (табл. 11.2), разработанные в США Национальным институтом стандартов и технологии (The National Institute of Standards and Technology – NIST, до 1988 г. – Национальное бюро стандартов), принятые IUPAC и используемые в качестве основы для условной шкалы pH.

Таблица 3.2

Стандартные буферные растворы для градуировки стеклянного электрода

Температура, °C	pH					
	тетраоксалаг калия ¹	гидротартрат калия ²	гидрофталат калия ³	фосфатные буферные растворы ^{4, 5}	тетраборат натрия ⁶	гидроксид кальция ⁷
0	1,666	—	4,003	6,984	7,534	13,423
5	1,668	—	3,999	6,951	7,500	13,207
10	1,670	—	3,998	6,923	7,472	13,003
15	1,672	—	3,999	6,900	7,448	12,810
20	1,675	—	4,002	6,881	7,429	12,627
25	1,679	3,557	4,008	6,865	7,413	12,454
30	1,683	3,552	4,015	6,853	7,400	12,289
35	1,688	3,549	4,024	6,844	7,389	12,133
38	1,691	3,549	4,030	6,840	7,384	12,043
40	1,694	3,547	4,035	6,838	7,380	11,984
45	1,700	3,547	4,047	6,834	7,373	11,841
50	1,707	3,549	4,060	6,833	7,367	11,705
55	1,715	3,554	4,075	6,834	—	11,574
60	1,723	3,560	4,091	6,836	—	11,449
70	1,743	3,580	4,126	6,845	—	—
80	1,766	3,609	4,164	6,859	—	—
90	1,792	3,650	4,205	6,877	—	—
95	1,806	3,674	4,227	6,886	—	—

Примечание: 1 и 3 – 0,05 м (молярность); 2 и 7 – насыщенные при 25 °С растворы; 4 – 0,025 м KH_2PO_4 и 0,025 м Na_2HPO_4 ; 5 – 0,008696 м KH_2PO_4 и 0,03043 м Na_2HPO_4 ; 6 – 0,01 м.

Исходные вещества для приготовления стандартных буферных растворов выпускаются в порошкообразной форме, расфасованными в стеклянные ампулы. Готовят стандартные растворы по методике с использованием дистиллированной воды (удельная электропроводность не более $5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$), не содержащей кислотных или основных примесей. Растворы гидрофталата калия и гидроксида кальция являются насыщенными. Перед началом работы имеющийся в них осадок, находящийся в равновесии с раствором, следует удалить.

Срок хранения стандартных буферных растворов составляет обычно не более 1 месяца. Растворы с $\text{pH} > 6$ хранят в пластиковых контейнерах, защищая от действия CO_2 . В качестве консерванта в буферные растворы можно добавить кристаллик тимола.

Стандартные растворы для градуировки стеклянного электрода разделяют на первичные и вторичные. Первичные стандарты пригодны для настройки в области $\text{pH} 3,5\text{--}9,2$. Проверка работы pH -метров за пределами этой области проводится с использованием вторичных стандартных растворов (растворы тетраоксалата калия и гидроксида кальция).

Стеклянный электрод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими электродами, используемыми для измерения pH (водородный, хингидронный и т.д.): не чувствителен к окислителям и восстановителям; работает в растворах, содержащих катионы различных металлов; обладает высокой селективностью, так как радиус гидратированного протона отличается от радиуса других ионов; имеет малое время отклика. Стеклянные электроды можно использовать не только в водных растворах, но также в смешанных и неводных растворителях. При высокой концентрации (более 50%) органического растворителя (например, этанола) линейные участки кривых $E - \text{pH}$ несколько сокращаются.

Стеклянный электрод может быть использован для измерения pH в ограниченном диапазоне pH , зависящем от сорта стекла, из которого изготовлена мембрана. Водородная функция стеклянного электрода нарушается в сильнощелочной и сильноокислой областях. Ошибка в измерении pH в кислых растворах достигает значительной величины при значениях pH , близких к нулю. Причиной завышения результатов измерения pH по сравнению с истинными могут быть как возможное растворение стекла в сильноокислой среде, так и возникновение концентрационной ячейки. В кислом растворе с высокой ионной силой активность воды по обеим сторонам стеклянной мембраны не остается одинаковой. Потенциал возникающей концентрационной ячейки входит в измеряемую разность потенциалов.

При $\text{pH} > 10$ из-за конкуренции протонов с катионами щелочных металлов измеренное значение pH оказывается меньшим, чем истинное. При использовании стекол разного состава можно снизить величину щелочной

ошибки. Например, щелочная ошибка литиевых стекол в десятки раз меньше, чем у обычных электродов. Электроды, изготовленные из такого стекла можно использовать при работе с 0,1 моль/л растворами КОН или NaOH.

Электроды с подвижными носителями. В электродах на основе мембран с подвижными носителями слой раствора в органическом растворителе практически нерастворимого в воде и хорошо растворимого в фазе мембраны ионообменника (катионообменника или анионообменника) либо нейтрального переносчика удерживается между анализируемым и стандартным растворами с помощью пористого гидрофобного полимерного диска (рис. 3.6).

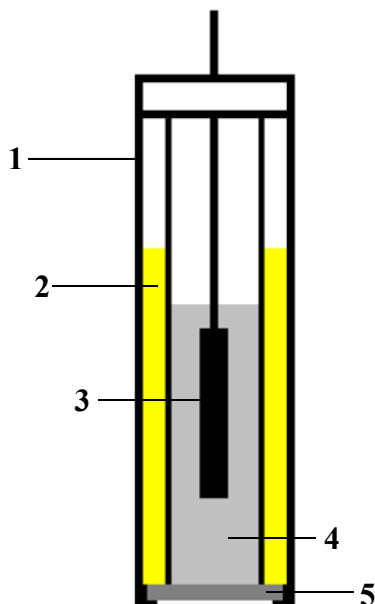
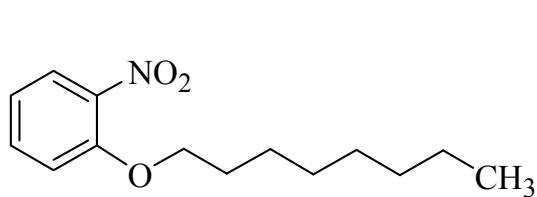


Рис. 3.6. Схема ионоселективного электрода с подвижным носителем
1 – корпус; 2 – раствор подвижного носителя; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – внутренний раствор; 5 – мембрана

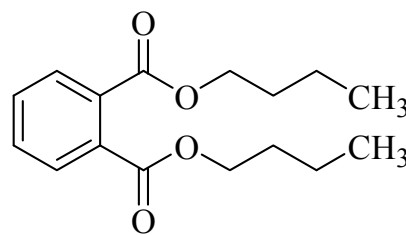
Компоненты жидкой мембраны могут быть введены в инертную полимерную, например, поливинилхлоридную (ПВХ) матрицу. Получаемые при этом пленочные электроды значительно более удобны в работе. Поливинилхлоридная мембрана может быть нанесена на платиновую, серебряную или медную проволоку. Подобные электроды, не содержащие внутреннего жидкостного электрода сравнения, называются *твердодоконтактными*.

Полимерная ионообменная мембрана обычно состоит из 66% пластификатора, 33% ПВХ и 1% ионофора. Пластификатор придает мембране ме-

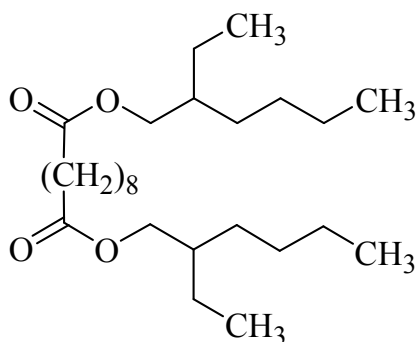
ханическую прочность и эластичность и является одновременно растворителем подвижного носителя. Формулы некоторых веществ, используемых в качестве пластификаторов, приведены ниже:



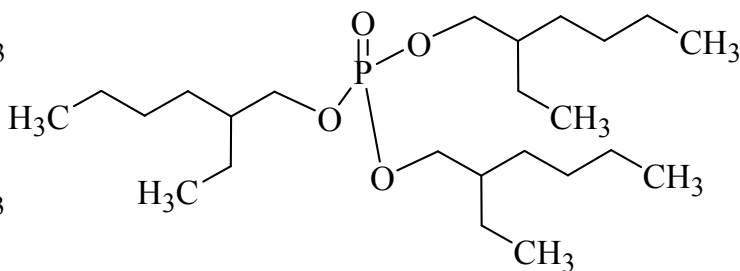
2-нитрофенилоктиловый эфир



дибутилфталат



диоктилсебацинат



трис(2-этилгексил)фосфат

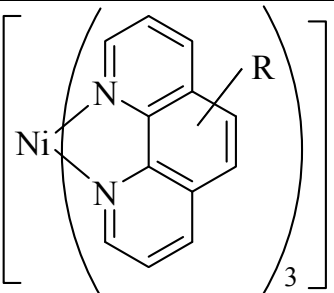
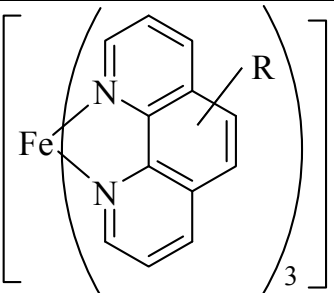
Ионообменник или переносчик смешивают с измельченным ПВХ и пластификатором и растворяют в тетрагидрофуране. Раствор выливают тонким слоем внутрь кольца, закрепленного на стеклянной пластинке. Тетрагидрофуран при комнатной температуре медленно испаряется – при этом образуется тонкая пленка из ПВХ, содержащая компоненты мембраны. Из этой пленки вырезают кружочки определенного размера и закрепляют их на торцах корпусов электрода.

В качестве катионообменников в ионоселективных электродах обычно используют соли высших сульфо-, алкилфосфорных кислот, тетрафенилбората; анионообменников – четвертичные аммониевые соли. В роли ионообменников могут выступать также комплексы металлов.

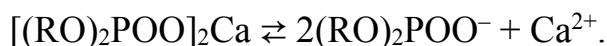
В табл. 3.3 приведены основные характеристики некоторых электродов с жидкими мембранами.

Таблица 3.3

**Основные характеристики некоторых ИСЭ
с подвижными носителями**

Определяемый ион	Подвижный носитель	Интервал выполнения электродной функции, М	pH	Коэффициенты селективности
Ca^{2+}	$(\text{RO}_2)\text{POO}^-$	$1-10^{-5}$	6–8	$1,6 \cdot 10^{-3} (\text{Na}^+)$; $1 \cdot 10^{-2} (\text{Mg}^{2+})$; $3,2 (\text{Zn}^{2+})$
K^+	валиномицин	$1-10^{-5}$	3–10	$1 \cdot 10^{-4} (\text{Li}^+, \text{Na}^+)$; $1 \cdot 10^{-3} (\text{Mg}^{2+})$; $1,0 (\text{Cs}^+)$
NO_3^-		$10^{-1}-10^{-5}$	3–10	$6 \cdot 10^{-4} (\text{SO}_4^{2-})$; $6 \cdot 10^{-3} (\text{Cl}^-)$; $6 \cdot 10^{-2} (\text{HCO}_3^-)$; $2 \cdot 10^{-2} (\text{HCO}_3^-)$; $0,9 (\text{Br}^-)$
ClO_4^-		$10^{-1}-10^{-5}$	2–11	$2 \cdot 10^{-4} (\text{Cl}^-)$; $6 \cdot 10^{-4} (\text{Br}^-)$; $1,5 \cdot 10^{-3} (\text{NO}_3^-)$; $1,2 \cdot 10^{-2} (\text{I}^-)$; $1,0 (\text{OH}^-)$

Для определения ионов кальция в качестве ионообменников применяют устойчивые кальциевые соли эфиров фосфорной кислоты, растворимые в диоктилфенилфосфате. В этом случае на поверхности мембраны устанавливается равновесие:

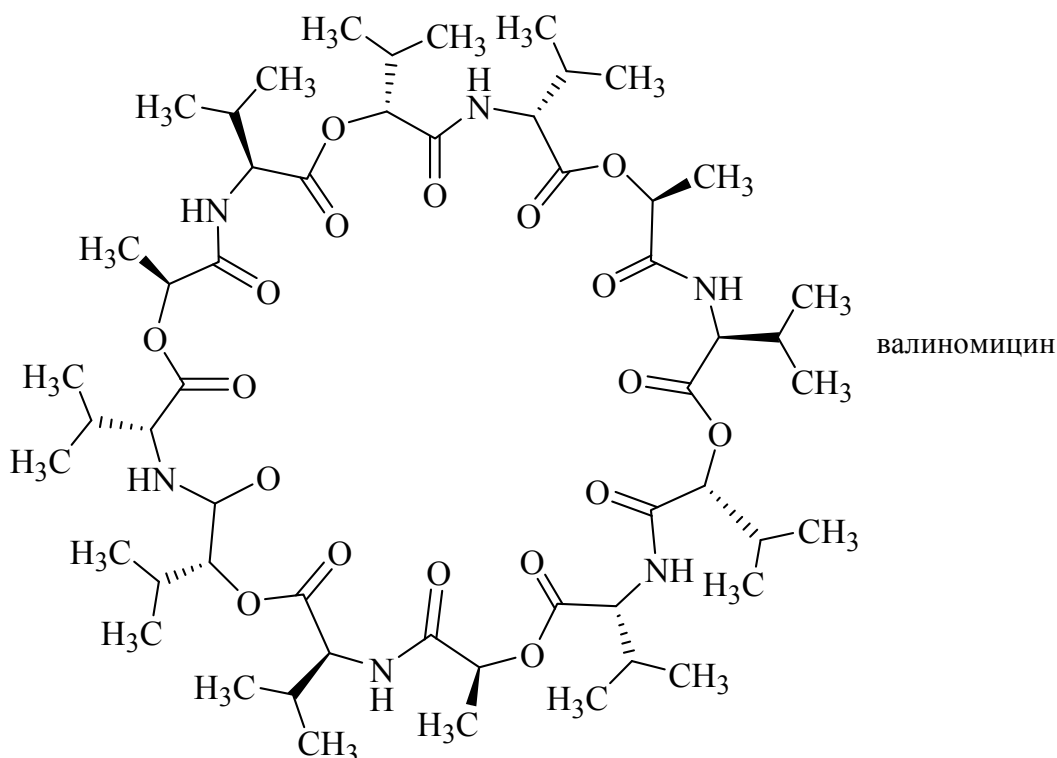


При замене растворителя диоктилфенилфосфата на деканол-1 электрод теряет селективность по отношению к ионам Ca^{2+} и становится чувствительным по отношению ко всем двухзарядным катионам. Такие электроды используют для определения жесткости воды.

Для определения ионов тяжелых металлов применяют электроды, содержащие ионообменники с активными серосодержащими группами (производные тиогликолевой кислоты и др.).

Нейтральные переносчики представляют собой незаряженные липофильные полидентатные лиганды, способные взаимодействовать с определенным ионом и повышать его степень связанности в мембране. Примером макроциклического переносчика является циклический антибиотик валиномицин.

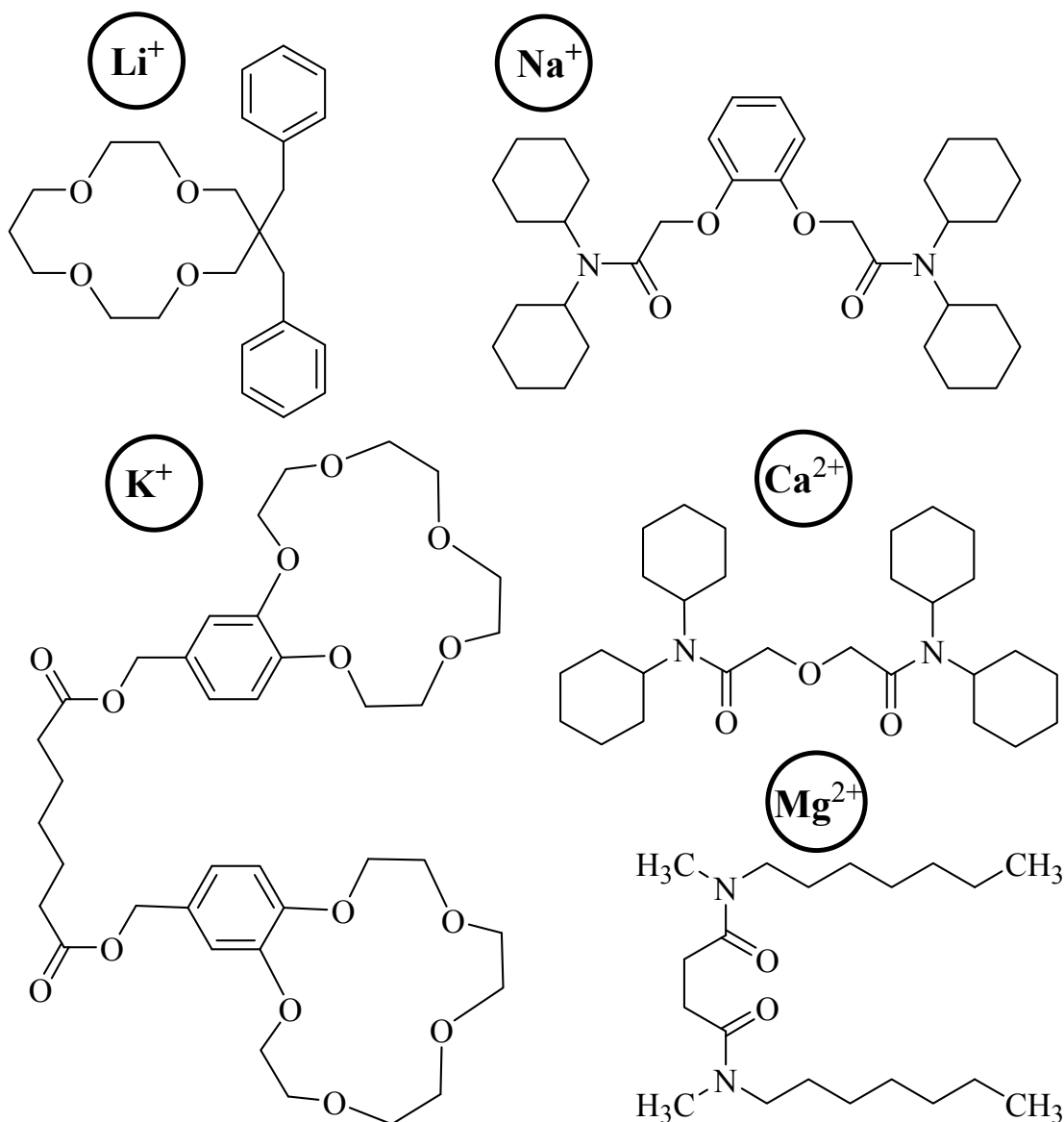
По химической природе валиномицин относится к додекадепсипептидам (депсипептидами называют соединения, которые наряду с пептидными, содержат также сложноэфирные связи) и вырабатывается стрептомицетами, например, *Streptomyces tsusimaensis*. Молекула данного вещества построена из 3 одинаковых фрагментов, состоящих из остатков *D*- и *L*-валина, *D*-гидроксивалериановой кислоты и *L*-молочной кислоты:



Особенностью структуры валиномицина являются гидрофобность внешней и гидрофильность внутренней сфер молекулы и способность связывать ионы калия и переносить их через мембрану по градиенту электрохимического потенциала. В водных растворах валиномицин находится в виде открытой формы, не содержащей внутримолекулярных водородных связей. В неполярных средах (например, внутри мембраны) данный антибиотик имеет конформацию, стабилизированную шестью внутримолекулярными водородными связями $C=O \dots H-N$. Изопропильные и метильные группы при этом оказываются «снаружи» молекулы. В такой конформации внутри молекулы валиномицина образуется полость, размер которой соответствует размеру несольватированного иона калия (0,133 нм). Ион калия связывается с шестью группами $C=O$ молекулы валиномицина за счёт ион-

дипольных взаимодействий в прочный комплекс. Ион натрия имеет меньший размер (0,098 нм) и поэтому удерживается в полости молекулы валиномицина гораздо слабее.

Кроме макроциклических антибиотиков в качестве нейтральных переносчиков в ионоселективных электродах используют краун-эфиры, каликсарены (макроциклические продукты конденсации фенола с формальдегидом), полиэфиры, диамиды карбоновых кислот, циклодекстрины и др. Формулы некоторых из таких веществ приведены ниже (рядом с формулами указаны определяемые ионы):



Сенсибилизированные (активированные) электроды. К ионоселективным электродам такого типа относятся газочувствительные и ферментные электроды. Газочувствительные электроды представляют собой датчики,

состоящие из двух электродов, индикаторного и электрода сравнения, и раствора электролита, находящегося в пластиковой трубке (рис. 3.7). К нижнему концу трубки прикрепляется изготовленная из гидрофобного полимера (полипропилен, фторполимеры и др.) газопроницаемая мембрана, разделяющая внутренний и анализируемый растворы. В газочувствительных электродах применяют мембраны двух типов – гомогенные и микропористые. В микропористых мембранах анализируемый газ диффундирует через поры мембраны, а в гомогенных – растворяется в материале мембраны и диффундирует через нее. Диффузия газа продолжается до тех пор, пока не исчезнет градиент парциальных давлений газа в образце и в тонком слое внутреннего раствора, находящегося между мембраной и индикаторным электродом.

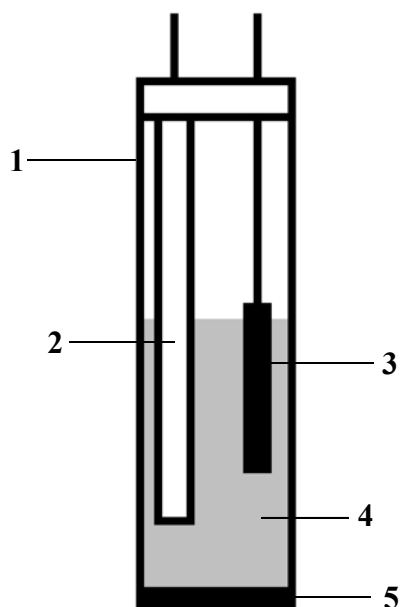
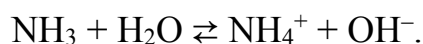
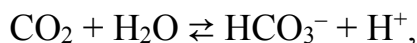


Рис. 3.7. Схема газочувствительного электрода:

1 – корпус электрода; 2 – индикаторный электрод; 3 – электрод сравнения;
4 – внутренний раствор; 5 – газопроницаемая мембрана.

Газ, попавший во внутренний раствор, вступает во взаимодействие с растворителем или с компонентами внутреннего раствора, например:



Продукты этого взаимодействия определяются индикаторным электродом. Например, в газочувствительных электродах для определения NH_3 ,

H₂S, CO₂, SO₂ в качестве индикаторного используется стеклянный pH чувствительный электрод, поскольку взаимодействие данных газов с водой приводит к изменению концентрации катионов водорода в растворе.

В табл. 3.4 приведены основные характеристики некоторых газочувствительных электродов.

Таблица 3.4

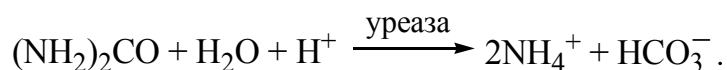
**Основные характеристики некоторых
газочувствительных электродов**

Определяемый газ	Интервал выполнения электродной функции, М	pH	Мешающие вещества
NH ₃	1–(5·10 ⁻⁷)	11–13	Летучие и растворимые в мембране амины
CO ₂	(3·10 ⁻²)–10 ⁻⁵	< 4	Летучие органические кислоты
NO ₂	0,02–(5·10 ⁻⁸)	Цитратный буферный раствор	Летучие органические кислоты, SO ₂ , CO ₂ , Cr(VI)
SO ₂	10 ⁻² –10 ⁻⁸	0–2	Летучие органические кислоты, Cl ₂ , NO ₂

Ферментные электроды – это датчики, в которых ИСЭ покрыт плёнкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию превращения субстрата с образованием веществ, на которые реагирует электрод.

Потенциал ферментного электрода изменяют реакции, идущие с образованием H₂O₂, NH₄⁺, CN⁻ и других ионов, с выделением NH₃ или CO₂; сопровождающиеся изменением pH раствора или образованием окислительно-восстановительной пары. В качестве электрохимических датчиков используются графитовые, платиновые, серебряные, различные ионоселективные и газочувствительные электроды.

На рис. 3.8 в качестве примера показано устройство ферментного электрода для определения мочевины. Для определения мочевины применяют стеклянный электрод, чувствительный к ионам аммония. Слой фермента (уреазы) закрепляют на поверхности электрода, который помещают в раствор, содержащий мочевины. Мочевина диффундирует в слой фермента, где протекает реакция гидролиза



Ионоселективный электрод регистрирует образующиеся ионы аммония.

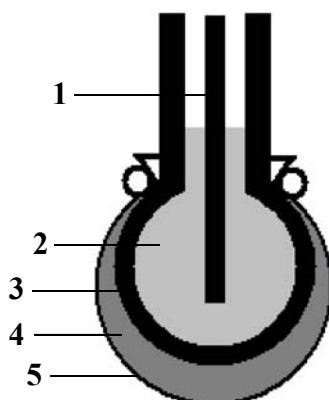
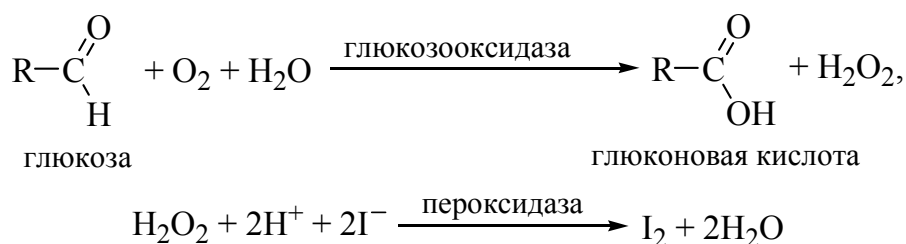
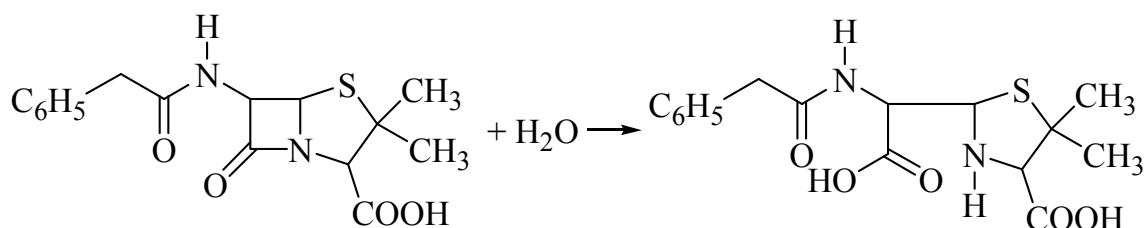


Рис. 3.8. Схема ферментного электрода для определения мочевины:
1 – внутренний электрод сравнения; 2 – внутренний стандартный раствор;
3 – ионоселективная мембрана; 4 – слой фермента; 5 – защитная мембрана.

Для контроля состава крови применяются глюкозные и лактатные электроды. Определение глюкозы основано на реакциях:



Количественное определение бензилпенициллина проводят с применением пенициллинового электрода, который представляет собой pH-чувствительный электрод, покрытый иммобилизованной пенициллиназой (β -лактамазой), катализирующей реакцию гидролитического расщепления β -лактамного цикла в молекуле антибиотика



В таблице 3.5 приведены примеры различных ферментных электродов.

Таблица 3.5

Ферментные электроды и их характеристики

Определяемое вещество	Фермент	Специфичность датчика	Интервал выполнения электродной функции, М
Мочевина	Уреаза	NH_4^+ NH_3 CO_2	10^{-2} – 10^{-5} 10^{-2} – 10^{-4} 10^{-2} – 10^{-4}
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+ I^-	10^{-1} – 10^{-3} 10^{-3} – 10^{-4}
L-Аминокислоты	Оксидаза L-аминокислот	NH_4^+	10^{-2} – 10^{-4}
Амигдалин	β -Глюкозидаза	CN^-	10^{-2} – 10^{-5}
Нитрит-ионы	Нитритредуктаза	NH_3	10^{-2} – 10^{-4}

Конструкция ионоселективных электродов постоянно совершенствуется. Созданы ионоселективные микроэлектроды, позволяющие измерять активность ионов в отдельных клетках.

3.4. Прямая потенциометрия

В прямой потенциометрии концентрацию (активность) определяемого вещества рассчитывают, исходя из величины ЭДС гальванического элемента. Чаще всего индикаторным в прямой потенциометрии является ионоселективный электрод. Прямые потенциометрические измерения, в которых используется ионоселективный электрод, называются *ионометрией*. Данный метод анализа характеризуется простотой и экспрессностью методик, недорогой аппаратурой.

Основными условиями прямых потенциометрических измерений являются: постоянство температуры, оптимальное значение pH и оптимальный состав анализируемого раствора. Например, ионы некоторых металлов при высокой концентрации гидроксид-ионов образуют нерастворимые гидроксиды. Поэтому добавлением HCl снижают pH раствора. С другой стороны, в сильноокислых растворах результаты определения натрия получаются завышенными, так как натрий-селективный электрод чувствителен и к ионам водорода.

Метод прямой потенциометрии раньше в основном использовали для определения активности ионов водорода. В настоящее время в связи с со-

зданием ионоселективных электродов этот метод применяется для определения ряда других ионов. Исследование зависимости между значениями электродных потенциалов и активностями ионов позволяет не только определить концентрацию (активность) ионов, но и рассчитать такие характеристики, как константы кислотности, константы устойчивости комплексных соединений, произведения растворимости, стандартные и формальные электродные потенциалы, стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций и др.

Для расчёта концентрации вещества в прямой потенциометрии используют методы настройки прибора, градуировочного графика, концентрационного элемента и добавок.

Метод настройки прибора. Как уже было отмечено выше, для определения рН растворов обычно используют стеклянный электрод (см. рис. 3.5). Перед началом работы прибор (иономер) градуируют в большинстве случаев с помощью двух стандартных растворов. Значения рН стандартных растворов должны охватывать диапазон рН анализируемых растворов.

Метод градуировочного графика. Измеряют потенциал электрода при нескольких известных концентрациях определяемого иона и постоянной ионной силе раствора, а затем при неизвестной его концентрации и такой же ионной силе. При постоянной ионной силе электродная функция линейна в широком диапазоне концентраций. Градуировочный график строят по результатам измерения электродного потенциала в стандартных растворах. Затем помещают индикаторный электрод в анализируемый раствор, измеряют электродный потенциал и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого иона. В анализируемом растворе создают такой же солевой фон, как и в стандартных растворах. Определяемые ионы не должны быть связаны в комплексы. Методом градуировочного графика определяют, например, фторид-ионы в питьевой воде с помощью фторидселективного электрода. При анализе слабоминерализованных растворов легко создать определенное значение ионной силы.

Метод концентрационного элемента. Измеряют разность потенциалов двух одинаковых электродов, один из которых находится в растворе с известной концентрацией определяемого иона, а второй – в анализируемом растворе. При условии, если ионная сила и состав обоих растворов отличаются незначительно, значение диффузионного потенциала мало и его можно не учитывать. Коэффициенты активности определяемого иона в обоих растворах одинаковы. ЭДС такого элемента равна:

$$\Delta E = \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{c_{\text{ст}}}{c_{\text{х}}} . \quad (3.12)$$

Метод стандартных добавок. В данном методе измеряют потенциал электрода в анализируемом растворе до и после введения известного объёма стандартного раствора. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_x} \cdot \frac{1}{\left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}} + V_x} \right)}, \quad (3.13)$$

где S – практическая крутизна электродной функции, ΔE – разность потенциалов между двумя измерениями (в формулу подставляют абсолютное значение ΔE).

Если испытуемый раствор имеет достаточно большую концентрацию растворённого вещества, то удобнее небольшой его объём добавлять к определённому объёму стандартного раствора. В этом случае формула для расчета c_x будет иметь вид:

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{V_x + V_{\text{ст}}}{V_x} \cdot \left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_x} \right). \quad (11.14)$$

Рассмотрим пример расчётов при потенциометрическом определении вещества методом стандартных добавок.

Пример 3.1. При добавлении к 25,0 мл раствора с неизвестной концентрацией фторид-ионов 1,0 мл раствора, содержащего $5,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF, потенциал фторид-селективного электрода уменьшился на 25 мВ. Рассчитайте массу фторид-ионов (мг) в исследуемом растворе.

Согласно (3.13) молярная концентрация фторид-ионов в исследуемом растворе равна

$$c_x = 5,0 \cdot 10^{-2} \frac{1,0}{1,0 + 25,0} \cdot \frac{1}{\left(10^{\frac{25}{59,16}} - \frac{25,0}{1,0 + 25,0} \right)} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Масса фторид-ионов составляет

$$m = c \cdot V \cdot M = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} \cdot 19,0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ г} = 0,52 \text{ мг.}$$

Метод стандартных добавок является оптимальным при анализе многокомпонентных растворов, содержащих значительные количества индиф-

ферентных электролитов. Для уменьшения погрешности определений используют различные приёмы. По методу многократных добавок в анализируемый раствор вводят несколько добавок, рассчитывают c_x для каждого значения $V_{ст}$, а затем получают среднее значение c_x . Этот метод более длительный, но по точности и воспроизводимости лучше метода однократной добавки.

3.5. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическим титрованием называется метод анализа, основанный на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом. Обычно в процессе титрования измеряют потенциал индикаторного электрода после добавления определенной порции титранта к анализируемому раствору. Объем прибавляемого титранта по мере приближения к конечной точке титрования уменьшают. Скачкообразное изменение потенциала индикаторного электрода происходит в области конечной точки титрования.

К основным способам потенциометрического титрования относятся S- и Т-титрование (рис. 3.9). Эти способы различаются применением индикаторных электродов, чувствительных к определяемому веществу (S-титрование) или к титранту (Т-титрование). В обоих случаях вблизи конечной точки титрования наблюдается резкое изменение потенциала индикаторного электрода.

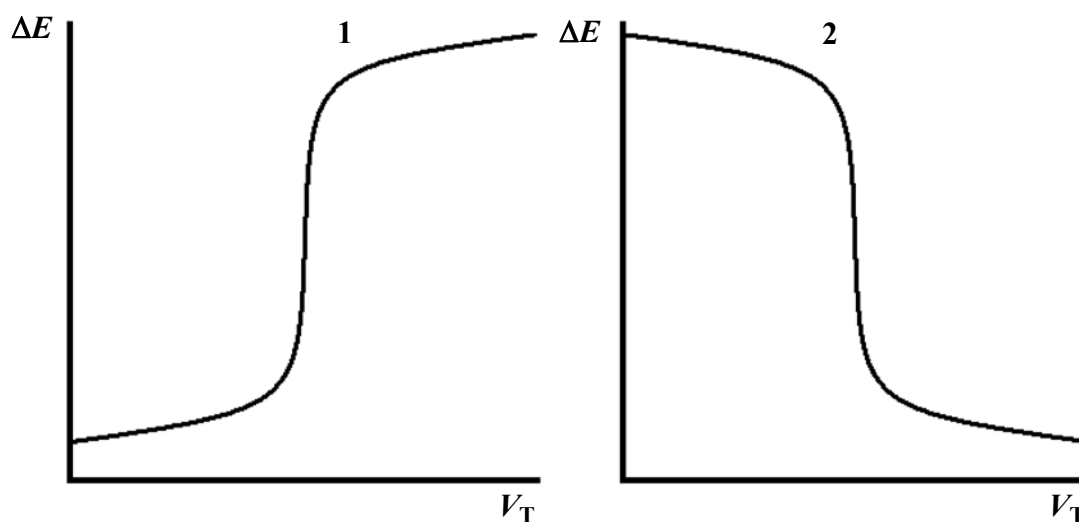


Рис. 3.9. Кривые потенциометрического титрования:
1 – S-титрование; 2 – Т-титрование.

В основе потенциометрического титрования могут лежать различные химические реакции: протолитические, окислительно-восстановительные, осадительные, комплексообразования, которые должны протекать количественно, стехиометрично и с высокой скоростью. Выбор индикаторного электрода для выполнения потенциометрического титрования зависит от используемой реакции. В кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании индикаторные электроды являются универсальными. Независимо от природы кислот и оснований в кислотно-основном титровании в процессе химической реакции изменяется концентрация ионов водорода в растворе, поэтому в качестве индикаторного применяют любой чувствительный к ионам водорода электрод. Любой инертный металл (платина, золото и др.), являющийся переносчиком электронов, может быть индикаторным электродом в окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании независимо от типа окислительно-восстановительной реакции.

В осадительном и комплексонометрическом титровании необходимо применять селективные индикаторные электроды, чувствительные к определяемым ионам или иону-осадителю (осадительное титрование).

3.5.1. Обнаружение конечной точки титрования

Конечную точку потенциометрического титрования обнаруживают с использованием кривой, её производных, а также методом Грана. На рис. 3.10 показаны различные варианты обнаружения конечной точки титрования сильной кислоты раствором щелочи.

Конечной точке титрования на исходной кривой титрования соответствует точка максимального наклона (точка перегиба) кривой. Для ее нахождения проводят две параллельные касательные к верхней и нижней частям кривой и соединяют их прямой так, чтобы точка пересечения ее с кривой титрования делила эту прямую на две равные части.

Конечной точке титрования на первой производной кривой титрования соответствует точка экстремума (в данном случае – точка максимума), второй производной – точка пересечения прямой, соединяющей две ветви кривой, с осью абсцисс. При использовании метода Грана конечной точке титрования соответствует точка пересечения прямых.

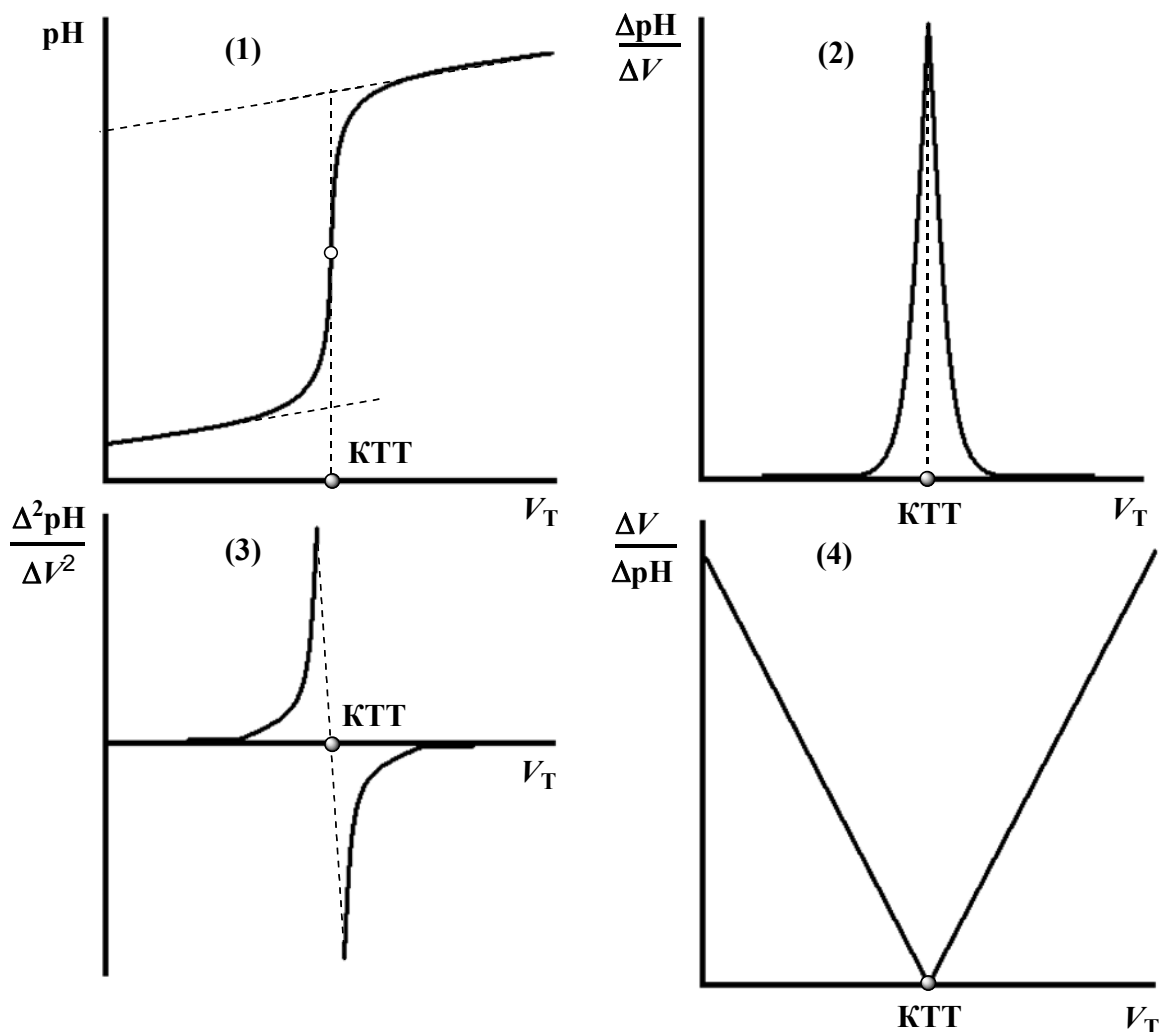


Рис. 3.12. Кривая потенциметрического титрования (1), её первая (2) и вторая (3) производные, а также обнаружение конечной точки титрования методом Грана (4).

Предложены и другие способы обнаружения конечной точки потенциметрического титрования. При автоматическом титровании применяется способ титрования до потенциала точки эквивалентности ($E_{\text{экв}}$). Предварительно рассчитывают или находят экспериментально значение потенциала, соответствующее точке эквивалентности. Титрование проводят до достижения рассчитанного значения потенциала ($E_{\text{экв.}}$) индикаторного электрода. Такой способ обнаружения конечной точки титрования широко применяется при массовых и экспресс-анализах.

3.5.2. Практическое применение

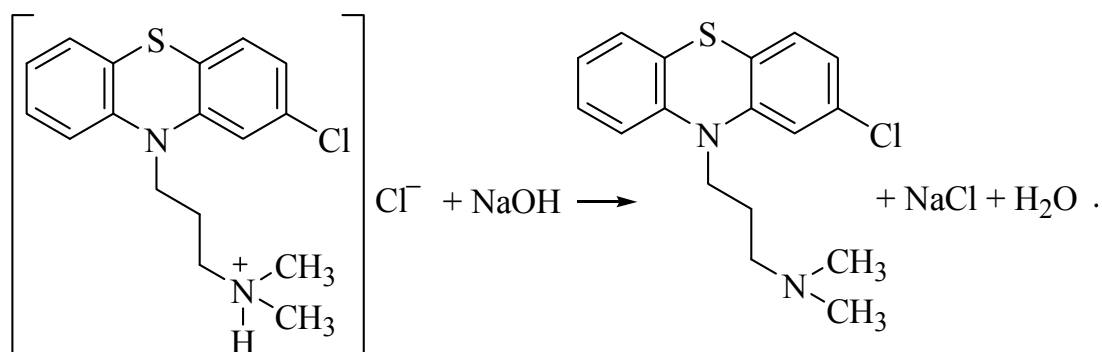
Кисотно-основное титрование. В качестве индикаторного электрода в кислотно-основном титровании, как уже было отмечено выше, обычно применяют стеклянный электрод. Положение конечной точки титрования и форма кривых титрования зависят от силы кислот и оснований. Форма кривых потенциометрического кислотно-основного титрования аналогична расчетным кривым кислотно-основного титрования, что позволяет использовать данный метод для подбора индикаторов, определения констант кислотности и основности.

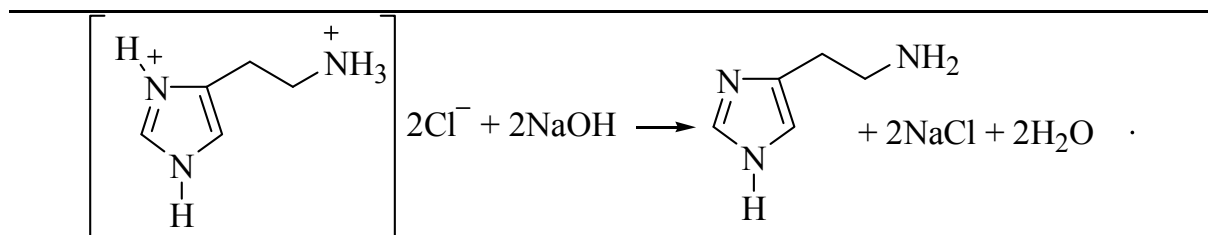
При потенциометрическом титровании возможно раздельное определение кислот (оснований) в смеси, а также анализ многоосновных кислот. При этом константы кислотности должны различаться не менее чем на четыре порядка. Например, при титровании смеси хлороводородной и уксусной кислот первый скачок на кривой титрования соответствует конечной точке титрования хлороводородной кислоты, а второй свидетельствует об окончании титрования уксусной кислоты.

Потенциометрическое кислотно-основное титрование возможно в неводных и смешанных растворителях в случаях, когда вещества не растворяются в воде или константы кислотности различаются менее чем на четыре порядка. Например, в *трет*-бутанольном растворе возможно раздельное потенциометрическое определение серной и хлороводородной кислот.

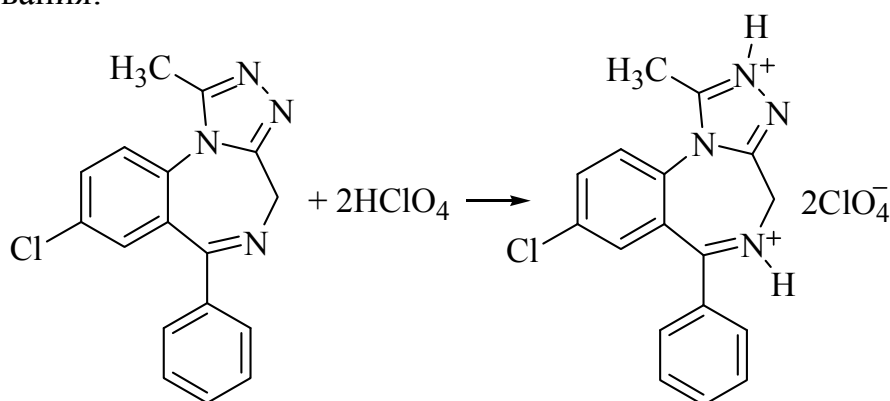


В фармакопейном анализе кислотно-основное потенциометрическое титрование используется для определения многих азотсодержащих лекарственных веществ, катионы которых обладают кислотными свойствами. Титрование ведут в водно-этанольных растворах. Например, при определении хлорпромазина гидрохлорида в субстанции навеску вещества растворяют в смеси 5,0 мл 0,1 М НСl и 50 мл этилового спирта и титруют 0,1 М NaOH. Для расчётов берут объём титранта между 1-й и 2-й точками перегиба кривой титрования.

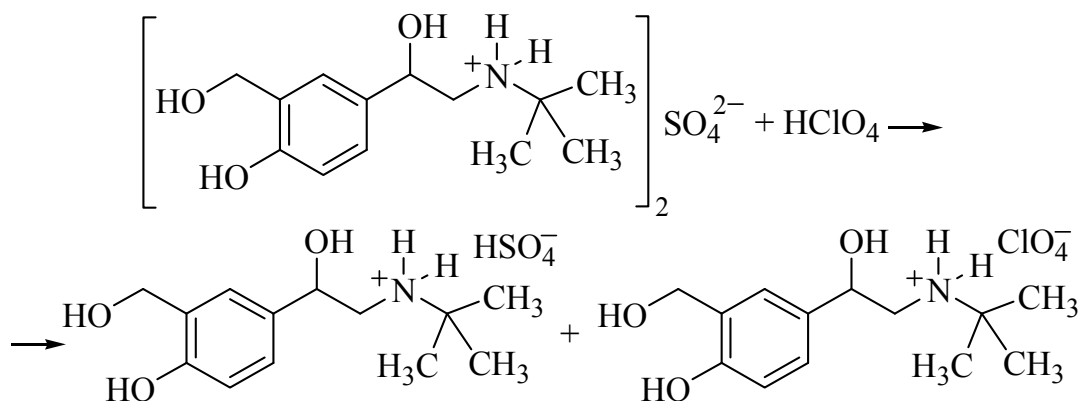




Потенциометрическое титрование, основанное на протолитических реакциях, может проводиться также в неводных средах. Например, количественное определение алпразолама в фармацевтической субстанции проводят в среде безводной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, титрантом является 0,1 М HClO_4 . Титрование ведут до второй точки перегиба на кривой титрования:



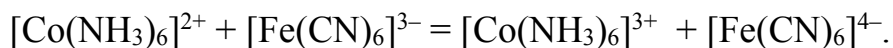
В фармакопейном анализе достаточно широко используется потенциометрическое титрование, в основе которого лежат реакции ацидиметрического определения анионов, входящих в состав формульных единиц лекарственных веществ. Например, определение сальбутамола сульфата проводится в среде безводных уксусной и муравьиной кислот и основано на превращении сульфата в гидросульфат-ион:



Окислительно-восстановительное титрование. При потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании применяют платиновый электрод, чувствительный к окислительно-восстановительной паре.

Кривая окислительно-восстановительного титрования не зависит от концентрации реагирующих веществ, поэтому разбавление раствора практически не влияет на положение точки эквивалентности. Величина скачка на кривой титрования зависит от разности стандартных электродных потенциалов и от числа электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

В качестве титрантов применяют как окислители, так и восстановители. Раствор дихромата калия используют для титрования железа (II), олова (II) и других восстановителей. Раствором сульфата железа (II) титруют хром и ванадий после их окисления персульфатом аммония. Арсенит натрия используют для определения хромата в присутствии ванадатов, так как ванадат-ион не восстанавливается арсенитом. Гексацианоферрат (III) калия – слабый окислитель ($E^0 = 0,36$ В), однако им можно окислить кобальт (II) до кобальта (III) в аммиачном растворе:



Осадительное титрование. В методах осаждения в качестве индикаторных электродов используют электроды, реагирующие на изменение концентрации ионов, образующих малорастворимые соединения. Скачок потенциала при таком титровании зависит от растворимости осадка и от начальной концентрации титруемого иона. На рис. 3.13 приведены кривые титрования галогенид-ионов раствором AgNO_3 .

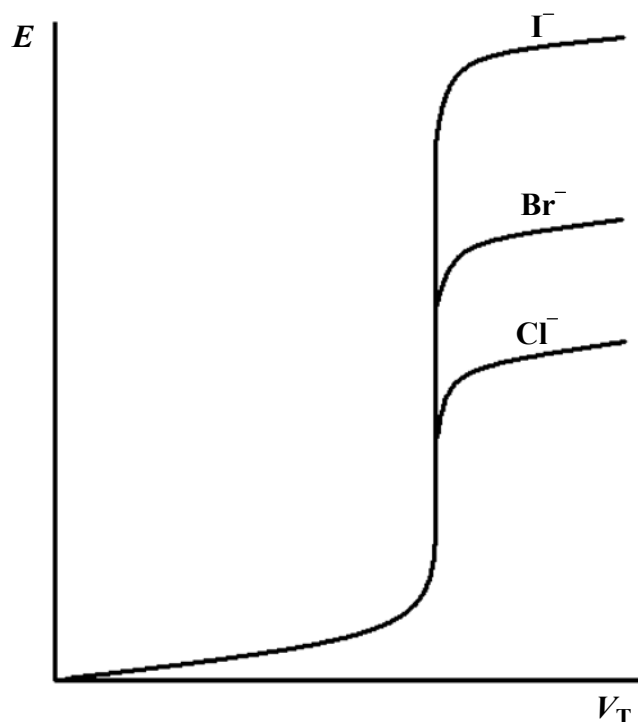
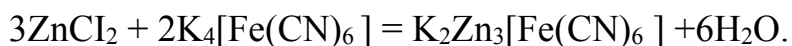


Рис. 3.13. Кривые титрования галогенид-ионов раствором AgNO_3

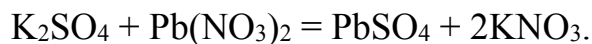
Методом осадительного потенциометрического титрования можно провести анализ смеси галогенидов, например, NaCl и NaI. Значительное различие величин K_s галогенидов серебра позволяет по первому скачку титрования рассчитать содержание иодид-ионов, а по второму – содержание хлорид-ионов. В первой части титрования наблюдается некоторый перерасход титранта, так как более растворимый AgCl частично осаждается во время образования менее растворимого AgI. При анализе раствора, содержащего приблизительно равные количества галогенидов натрия, погрешность определения не превышает 2%.

В качестве титрантов в потенциометрическом осадительном титровании могут применяться также растворы хлорида натрия, гексацианоферрата (II) калия, титрования калия. Например, ионы серебра, висмута можно титровать раствором NaCl. Гексацианоферрат (II) калия используют для определения катионов меди, цинка, кадмия, свинца и др.

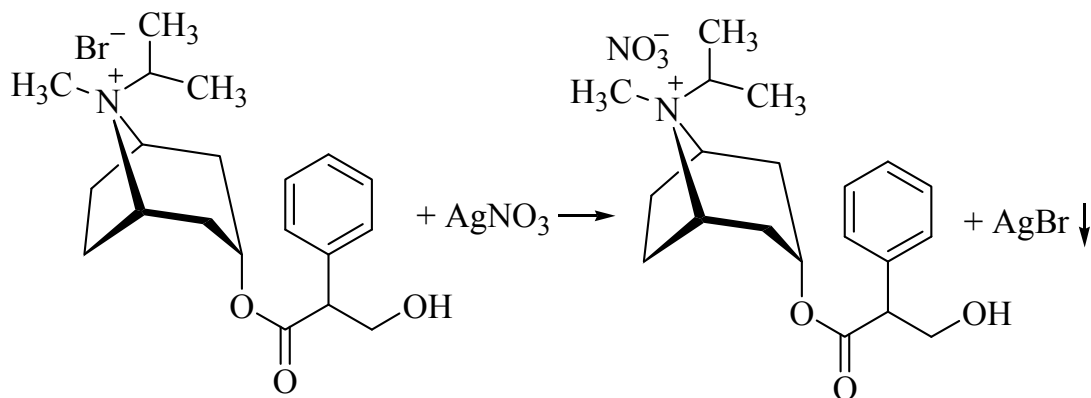


Примером фармакопейных методик осадительного потенциометрического титрования может служить определение сульфатов калия или натрия, а также лекарственных веществ ипратропия бромид и триметазидина дигидрохлорида.

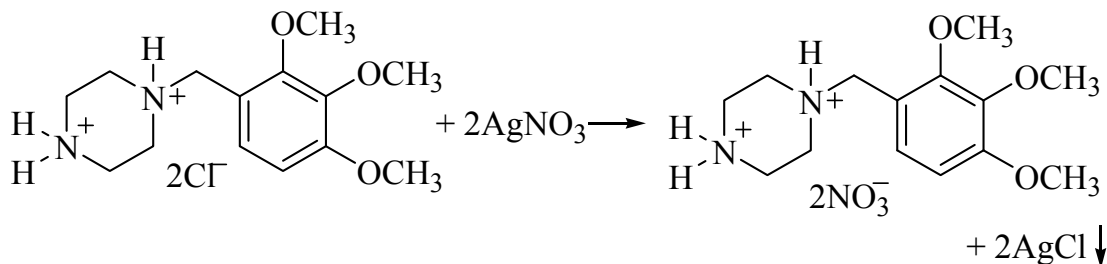
Калия сульфат и натрия сульфат титруют нитратом свинца с свинец-селективным электродом



Ипратропия бромид титруют 0,1 М раствором нитрата серебра в присутствии азотной кислоты.



Аналогичным образом определяют и триметазидина дигидрохлорид:



Комплексометрическое титрование. В потенциометрическом комплексометрическом титровании используют реакции, протекающие с образованием растворимых комплексов (фториды, комплексоны). Наиболее широкое применение находит комплексометрическое титрование с применением ЭДТА. В качестве индикаторных электродов применяют платиновый, серебряный, ртутный и др. Например, титрование ионов ртути (II) проводят раствором ЭДТА с ртутным электродом. При наличии в растворе окислительно-восстановительной пары ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$) применяют платиновый электрод. Методом потенциометрического титрования можно определять железо (III) в присутствии железа (II), ионы меди (II) в присутствии ионов меди (I). Если реакция между определяемыми катионами и ЭДТА протекает медленно, то проводят обратное титрование избытка ЭДТА раствором железа (III). Платиновый электрод в этом случае реагирует на появление и изменение потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Титрование раствором NaF растворов соединений алюминия, бериллия, магния также основано на реакциях комплексообразования. В этом случае применяют ионоселективный электрод на фторид-ионы.

Преимущества потенциометрического титрования перед титрованием с визуальным обнаружением конечной точки титрования заключаются в том, что: отсутствует субъективная погрешность обнаружения конечной точки титрования; определение веществ может проводиться в окрашенных и мутных растворах; имеется возможность дифференцированного титрования компонентов смеси (в особенности, при использовании неводного титрования); процесс может быть автоматизирован.

КУЛОНОМЕТРИЯ

4.1. Общая характеристика и классификация

Кулонометрическими называют электрохимические методы анализа, основанные на измерении количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку при электрохимическом окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде.

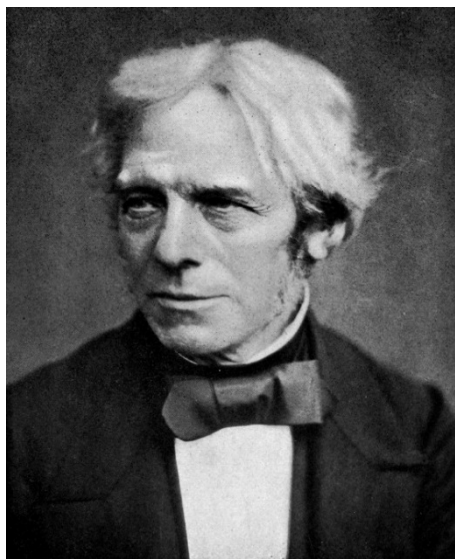
В аналитических целях кулонометрия стала использоваться с 1938 г., когда венгерские химики Ладислав Себелледи (Czebelledy) и З. Шомодьи (Somogyi) применили кулонометрические измерения для стандартизации растворов соляной, серной кислот, гидроксида натрия и некоторых других веществ.

В основе кулонометрических измерений лежат процессы электролиза, т.е. окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении через анализируемый раствор электрического тока.

Кулонометрия – это безэталонный метод анализа. Массу определяемого вещества при кулонометрических определениях рассчитывают непосредственно из величины аналитического сигнала. Количественные расчёты в кулонометрии основаны на *законах Фарадея для электролиза*. Математическое выражение объединённого закона Фарадея имеет вид

$$m = \frac{M}{nF} Q = \frac{MI\tau}{nF}, \quad (4.1)$$

где m – масса вещества, окисленного (восстановленного) в процессе электролиза в граммах; M – молярная масса вещества (г/моль); n – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея ($F = 96487$ Кл/моль $\approx 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль), Q – количество электричества, Кл., I – сила тока в амперах, τ – время электролиза в сек.



Фарадей (Faraday) Майкл
(1791–1867)

Количественные законы, описывающие процесс электролиза, сформулированы в начале 1830-х годов английским учёным Майклом Фарадеем.

Английский физик, химик и физико-химик М.Фарадей является одним из основоположников количественной электрохимии. Он открыл явление электромагнитной индукции, диамагнетизма и парамагнетизма, впервые обнаружил явление вращения плоскости поляризации поляризации света (эффект Фарадея), изобрёл вольтметр. Предложил понятие поля, впервые употребил термин «магнитное поле». Фарадей ввёл в химию такие термины как подвижность, ион, катод, анод, электрод, электролиз.

При проведении кулонометрических определений необходимо, чтобы отсутствовали побочные химические и электрохимические процессы, и выход по току был равен 100%; определяемый элемент окислялся (восстанавливался) только до одной точно известной степени окисления; был известен способ определения количества электричества или момента завершения реакции. Отклонение от 100%-выхода по току может быть вызвано рядом причин: окислением или восстановлением примесей, разложением воды, участием материала электрода в электрохимической реакции.

В зависимости от условий измерения аналитического сигнала различают *потенциостатическую* и *гальваностатическую кулонометрию*. В первом случае определения проводят при постоянном потенциале, во втором – при постоянной силе тока.

В зависимости от применения различают прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование (косвенная кулонометрия). В случае *прямой кулонометрии* определяемое вещество реагирует непосредственно на поверхности электрода. При *кулонометрическом титровании* определяемое вещество непосредственно не участвует в электродной реакции, но взаимодействует с продуктом электролиза.

4.2. Прямая кулонометрия

Прямые кулонометрические определения обычно проводят при постоянном потенциале. Прямая кулонометрия при постоянной силе тока используется в тех случаях, когда определяемое вещество находится на поверхности электрода или предварительно выделено на этой поверхности.

Принципиальная схема установки для потенциостатических кулонометрических определений показана на рис. 4.1.

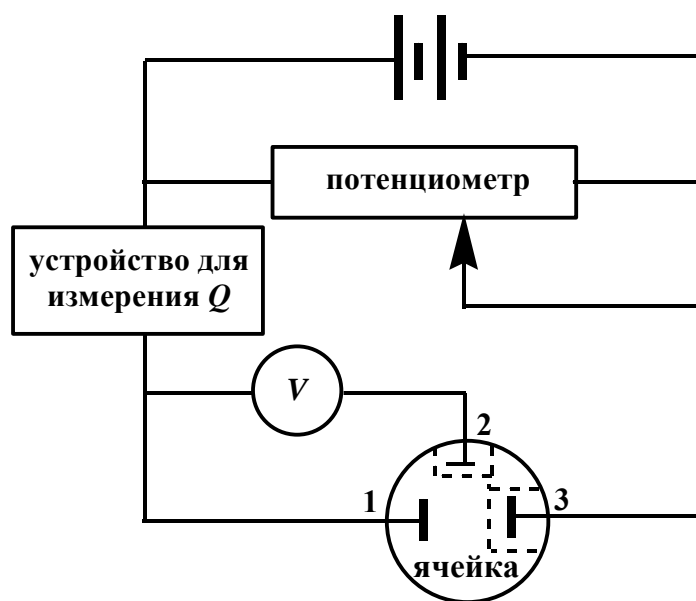


Рис. 4.1. Принципиальная схема установки для потенциостатических кулонометрических определений:

1) рабочий электрод; 2) электрод сравнения; 3) вспомогательный электрод

Если на рабочем электроде протекает электрохимическая реакция первого порядка, то сила тока с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 4.2):

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0 10^{-k't} \quad (4.2)$$

Константа в выражении (4.2) зависит от площади поверхности электрода, коэффициента диффузии электроактивного вещества, объема раствора в ячейке и толщины диффузионного слоя.

$$k = 2,303k' = \frac{SD}{V\delta}, \quad (4.3)$$

где S – площадь поверхности электрода, D – коэффициент диффузии электроактивного вещества; V – объём раствора в ячейке; δ – толщина диффузионного слоя.

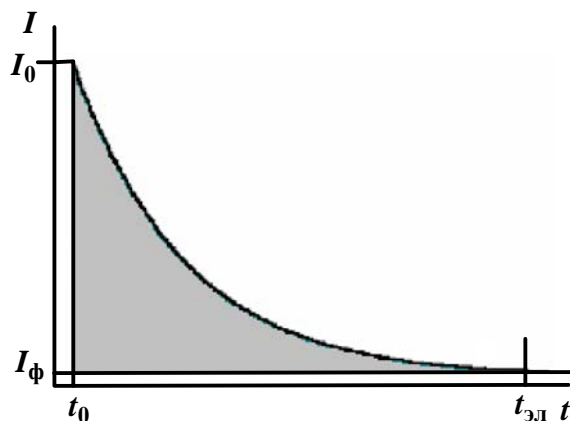


Рис. 4.2. Зависимость силы тока от времени в потенциостатической кулонометрии

Для того чтобы электрохимическая реакция прошла до конца, теоретически требуется бесконечно большое время. Практически при проведении электролиза всегда остаётся некоторый фоновый ток (I_ϕ), обусловленный превращением примесей, поэтому обычно электролиз считают законченным, когда сила тока станет равной 0,01–0,001 от первоначального значения. Погрешность определения в этом случае не превышает 0,1%. Для ускорения процесса электролиза необходимо создать такие условия, чтобы величина k в зависимости I от t была как можно большей. Для этого используют рабочий электрод с большой площадью поверхности, берут малый объём раствора и, кроме того, раствор в ячейке постоянно перемешивают (это приводит к уменьшению δ).

Точность кулонометрических определений при постоянном потенциале зависит от точности определения количества электричества. Результаты определения концентрации вещества, полученные методом потенциостатической кулонометрии ближе к истинной концентрации, чем в методе гальванической кулонометрии. Это связано с тем, что при постоянной силе тока трудно поддерживать потенциал электрода, чтобы исключить влияние побочных реакций.

Количество электричества, затраченное на электрохимическое превращение вещества, в потенциостатической кулонометрии равно:

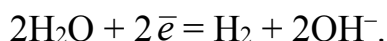
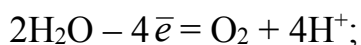
$$Q = Q_{\text{общ}} - Q_\phi = \int_{t_0}^{t_{\text{эл}}} I dt - I_\phi t. \quad (4.4)$$

Для определения количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку, используют электронные или химические интеграторы тока («кулонометры»). Кроме того, количество электричества можно определить как площадь под кривой «сила тока – время» (рис. 4.2). Если сила тока выражена в амперах, а время τ – секундах, то количество электричества Q рассчитывается в кулонах. Электролиз анализируемого вещества считают завершенным (t), когда ток достигает величины, не превышающего 0,1% от первоначальной силы тока (I_0).

Кулонометром называется электролитическая ячейка, подключаемая последовательно с кулонометрической ячейкой, в которой при замыкании электрической цепи со 100% выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометры могут быть гравиметрическими, газовыми, титрационными и фотометрическими.

Гравиметрические кулонометры состоят из платинового катода и анода, изготовленного из металла (серебра, меди и др.), ионы которого находятся в растворе. Количество электричества определяют по увеличению массы платинового катода. Для серебряного кулонометра 1 Кл электричества соответствует увеличению массы катода на 1,118 мг, для медного – на 0,3295 мг.

В *газовых кулонометрах* количество электричества определяют по объёму газа, выделившегося при электролизе. Например, в водородно-кислородном газовом кулонометре при электролизе воды образуется смесь кислорода и водорода, при этом 1 Кл соответствует 0,1797 см³ (н.у.) этой смеси. На аноде выделяется кислород, а на катоде – водород:



Объем газовой смеси, пропорциональный количеству электричества измеряют градуированной бюреткой. Схема водородно-кислородного (водяного) кулонометра представлена на рис. 4.3. В сосуд с водой (3) помещена бюретка (1) с электродами (2). Нижняя часть бюретки соединена с измерительной бюреткой (7). Бюретки 1 и 7 заполняют раствором сульфата калия, при этом уровень раствора в бюретке (1) должен доходить до крана (5). После электролиза устанавливают одинаковый уровень растворов в обеих бюретках и по калиброванной бюретке отсчитывают объем выделившейся газовой смеси.

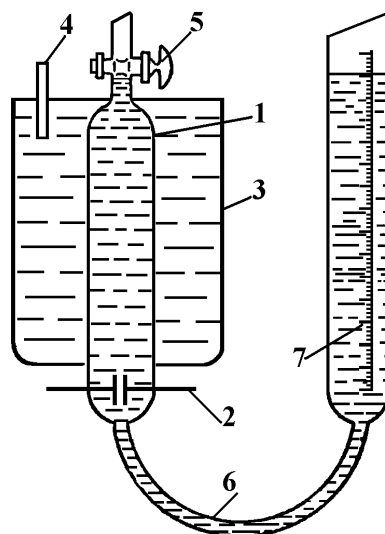


Рис. 4.3. Схема водяного кулонометра:

1 – бюретка; 2 – электроды; 3 – сосуд с водой; 4 – термометр; 5 – кран;
6 – резиновый шланг; 7 – измерительная бюретка

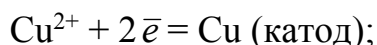
В *титрационных кулонометрах* количество электричества определяют путём титрования продукта электродной реакции. Например, в иодном кулонометре иод, образующийся при окислении иодид-ионов, титруют тиосульфатом натрия.

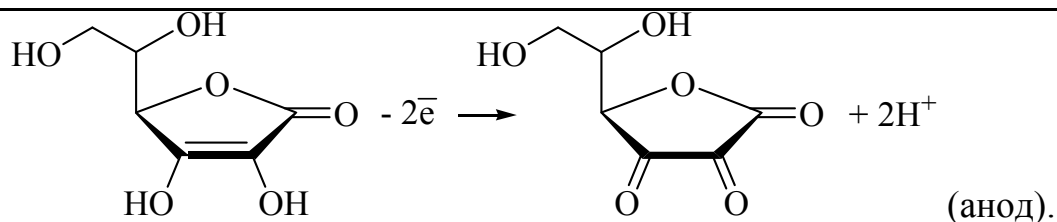
В *фотометрических кулонометрах* количество электричества определяют по оптической плотности окрашенного раствора. Например, в иодном фотометрическом кулонометре используется реакция иода с крахмалом.

Прямая кулонометрия используется для определения соединений Cu, Au, Ag, Tl, Sb и других элементов, а также для хинонов и гидрохинонов, многоатомных фенолов, нитро-, нитрозо- и азо-соединений, галогенопроизводных и т.д. Ниже показан пример использования прямой кулонометрии для определения аскорбиновой кислоты.

Пример 4.1. Определение аскорбиновой кислоты проводили кулонометрическим методом путём окисления её до дегидроаскорбиновой кислоты. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) в растворе, если за время, необходимое для её окисления, в медном кулонометре масса катода увеличилась на 35,0 мг. Молярную массу меди считать равной 63,55 г/моль.

В процессе электролиза протекают реакции:





Количество электричества, пошедшего на электрохимическую реакцию, равно:

$$Q = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot n \cdot F}{M_{\text{Cu}}} = \frac{35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4}{63,55} = 106 \text{ Кл.}$$

Следовательно, масса аскорбиновой кислоты в растворе равна:

$$m_{\text{АК}} = \frac{M_{\text{АК}} \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{176,13 \cdot 106}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 9,70 \cdot 10^{-2} \text{ г} = 97,0 \text{ мг.}$$

Количество электричества, прошедшего через аналитическую ячейку и кулонометр, равно, и в электрохимических процессах с участием аскорбиновой кислоты и меди участвует одинаковое количество электронов, поэтому массу аскорбиновой кислоты в растворе можно рассчитать и так:

$$m_{\text{АК}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{АК}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{35,0 \cdot 176,13}{63,55} = 97,0 \text{ мг.}$$

4.3. Кулонометрическое титрование

В кулонометрическом титровании аналитическим сигналом является не объём стандартного раствора титранта, а количество электричества, которое необходимо для его получения. Кулонометрическое титрование, в отличие от прямой кулонометрии, используется для определения электронеактивных веществ. Измерения в кулонометрическом титровании обычно проводятся при постоянной силе тока. Количество электричества при таком режиме измерения равно произведению силы тока на время электролиза (рис. 4.4).

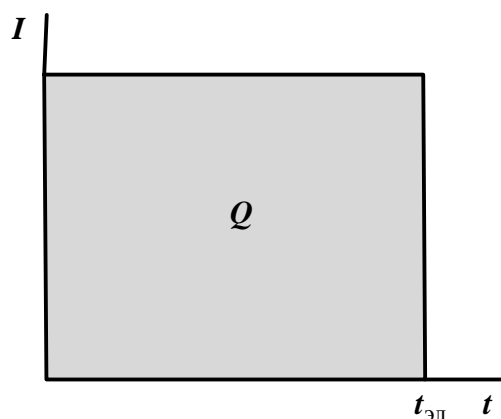


Рис. 4.4. Зависимость силы тока от времени в гальваностатической кулонометрии

Схема установки для кулонометрического титрования приведена на рис. 4.5.

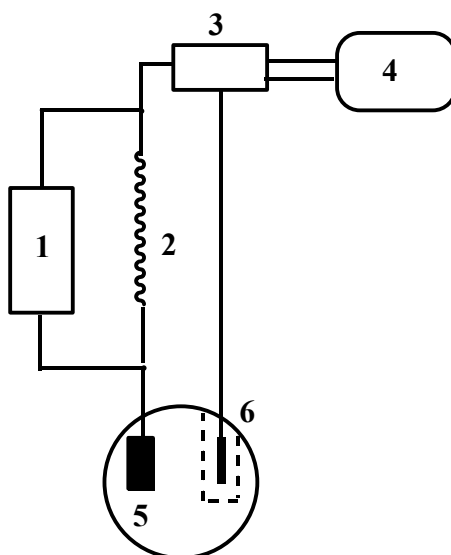


Рис. 4.5. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования:

- 1) устройство для измерения разности потенциалов; 2) сопротивление;
- 3) источник постоянного тока; 4) хронометр; 5) рабочий электрод;
- 6) вспомогательный электрод

Рабочий электрод изготовлен, как правило, из платины, золота, ртути (для катодных процессов). Вспомогательный электрод – платиновая проволока, реже – графит. Вспомогательный электрод обычно отделяют от раствора диафрагмой, изготовленной из пористого стекла или пластмассы.

В основе кулонометрического титрования могут лежать различные типы химических реакций. Такое титрование применяется как при анализе неорганических, так и органических соединений. Например, в отличие от

обычного титрования Ce(IV) раствором соли железа (II) при кулонометрическом титровании раствор соли железа (II) не готовят заранее и не прибавляют из бюретки к анализируемому раствору. При кулонометрическом титровании ионы железа (II) генерируются в процессе электролиза в растворе. Для титрования восстановителей (мышьяка, сурьмы, таллия, железа) применяют генерированные свободный бром, иод и другие окислители. По методу осаждения можно проводить кулонометрическое титрование ионов Cl^- , Br^- или I^- генерированными ионами серебра.

По методу комплексообразования кулонометрическое титрование катионов металлов проводят электрогенерированными из комплексоната ртути (II) анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты. Так определяют катионы кальция, цинка, свинца и др.

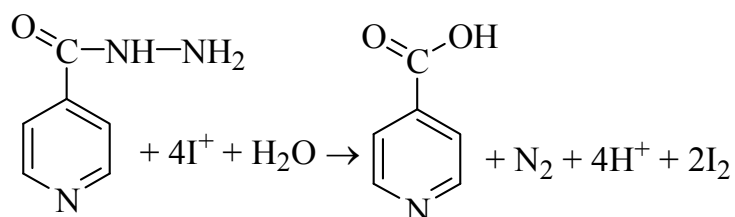
Метод кулонометрического титрования используется при определении воды в различных материалах. Если в классическом способе определения воды с применением реактива Фишера требуется стандартизация титранта (иода), то при кулонометрическом титровании титрантом является иод, генерируемый на платиновом электроде.

Наиболее широкое применение находит кулонометрическое титрование при определении органических веществ. Электрогенерированными ионами водорода проводят кулонометрическое титрование органических оснований (димедрол, кофеин, папаверин, норсульфазол и др.) в неводных средах.

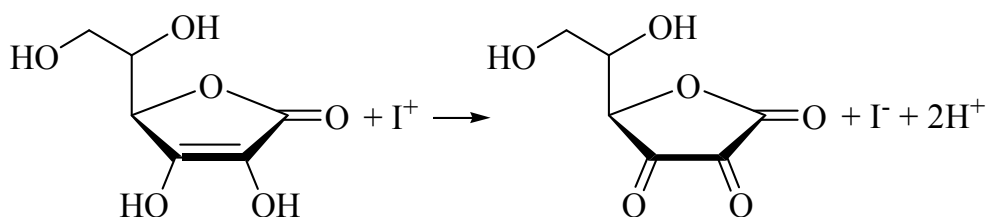
Анализ галогенид-содержащих лекарственных средств (димедрол, дибазол и др.) с помощью электрогенерированного иода основан на образовании устойчивых соединений ICl , IBr . В реакциях электрофильного замещения с I^+ взаимодействуют производные бензола, содержащие электронодонорные заместители. Скорость реакций зависит от строения производных бензола и уменьшается в ряду: крезолы, фенолы, ксилолы.

Кулонометрическое титрование применяется при определении органических соединений, содержащих функциональные группы, которые способны к окислению или восстановлению. К таким соединениям относятся гидразоны и гидразиды, меркаптаны, ароматические аминсоединения и производные сульфамидов, азо- и нитрозосоединения. Для окисления органических соединений используют генерированные ионы Cu(II) , Cr(VI) , Ce(IV) , I^+ , Br_2 и др. Реакции окисления протекают по-разному в зависимости от природы титранта и определяемого вещества. Например, меркаптаны и производные тиомочевин окисляются до дисульфидов и сульфокислот, а гидразиды и гидразоны – до азота:





При определении кислородсодержащих органических соединений в качестве титрантов применяют электрогенерированные ионы V(V), Ce(IV), I⁺. Например, пирокатехин и гидрохинон окисляются до хинонов, аскорбиновая кислота – до дегидроаскорбиновой кислоты:



В таблице 4.1 указаны титранты, условия определения и определяемые вещества методом кулонометрического титрования.

Таблица 4.1

Кулонометрическое определение некоторых органических соединений

Титрант	Фоновый электролит	Определяемые соединения
Cu(II)	ДМФА, 0,5 М NaClO ₄	Аскорбиновая кислота, тиомочевина, бензилтиомочевина
V(V)	CH ₃ COOH, 0,5 М HClO ₄	Аскорбиновая кислота, гидрохинон, пирокатехин, фтивазид
Ce(IV)	CH ₃ COOH, 0,5 М HClO ₄	п-Аминофенон, норсульфазол, сульгин, сульфаниловая кислота
Br ₂	CH ₃ COOH, 0,2 М HClO ₄ CH ₃ CN; 0,2 М HClO ₄	Анальгин, метионин, метилтиоурацил Циклогексан, фенол
Cl ₂	CH ₃ COOH, 0,2 М HClO ₄ CH ₃ CN; 0,2 М HClO ₄	Кофеин, теобромин Теofilлин
I(I)	CH ₃ COOH, 0,2 М HClO ₄	Дибазол, димедрол, витамин В ₁ , папаверин, изониазид
BrO ⁻	Фосфатный буферный раствор, pH 8,7; 0,2 М KBr	Изониазид, никотинамид, фталазол, стрептоцид, этазол
H ⁺	CH ₃ CN; 0,25 М NaClO ₄ Ацетон, 0,25 моль/л NaClO ₄	Амидопирин, п-аминосалицилат натрия Димедрол, кофеин, новокаин

Титрант в кулонометрическом титровании обычно получают в электролитической ячейке в результате электрохимической реакции, протекающей на рабочем электроде (*внутренняя генерация титранта*). Если это по той или иной причине невозможно, электрогенерацию титранта проводят в специальном устройстве, находящемся вне ячейки (*внешняя генерация титранта*). Внешняя генерация кулонометрического титранта применяется редко, так как в этом способе необходимо смешивать раствор, содержащий определяемое вещество, с раствором, подвергнутому электролизу.

Источниками получения титранта в кулонометрическом титровании могут быть: растворитель; материал электрода; вспомогательный реагент, который добавляют к титруемому раствору в избытке для обеспечения 100%-ного выхода по току.

Различают несколько типов электрогенерированных титрантов: генерированные ионы из солей металлов; получение титрантов в результате анодного растворения активных металлов, генерированные галогены и другие титранты. Титранты на основе ионов металлов получают из соответствующих солей на инертных электродах (платина, золото, графит). Так генерируют $Ti(III)$ из $Ti(IV)$, $Sn(II)$ из солей $Sn(IV)$. При анодном растворении активных металлических электродов получают ионы-титранты, неустойчивые в водных растворах. Поэтому, например, генерацию ионов CrO_4^{2-} и Cr^{2+} проводят в ледяной уксусной кислоте, диметилформамиде и других органических растворителях. Электрогенерация галогенов используется при кулонометрическом определении органических соединений (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Значения электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем на основе галогенов и их соединений (относительно Ag, AgCl/Cl⁻)

Система	Среда	E, В
$3Cl_2/2Cl_3^-$	Уксусная кислота, 0,2 М $HClO_4$	1,03
	Ацетонитрил, 0,2 М $HClO_4$	1,10
$3Br_2/2Br_3^-$	Уксусная кислота, 1 М CH_3COONa	0,82
	Ацетонитрил, 0,1 М $HClO_4$	0,90
$3I_2/2I_3^-$	Ацетонитрил, 0,5 М $HClO_4$	0,64
	Пропиленкарбонат, 0,5 М $LiClO_4$	0,52
$2I^+/I_2$	Уксусная кислота, 0,2 М $HClO_4$	1,29
	Уксусная кислота, 1 М $LiCl$	0,54
I^+/C_2H_5I	Уксусная кислота, 0,2 М $HClO_4$	1,17
I^+/C_6H_5I	Уксусная кислота, 0,2 М $HClO_4$	1,43
IO^-/I^-	Фосфатный буферный раствор, pH 8,5	0,66

Электродные потенциалы электрогенерированных титрантов зависят от природы растворителя (табл. 4.3). В аналитической практике чаще применяют неводные растворители: ледяную уксусную кислоту, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил. Водные растворы применяют реже, так как в них протекают побочные процессы.

Таблица 4.3

Значения электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем на основе ионов металлов (относительно Ag, AgCl/Cl⁻)

Система	Среда	E, В
Ce(IV)/Ce(III)	Уксусная кислота, 0,5 М НСlO ₄	1,59
Co(III)/Co(II)	Уксусная кислота, 0,2 М НСlO ₄	1,35
Cr(VI)/Cr(III)	Диметилформамид, 0,2 М НСlO ₄	0,96
	Уксусная кислота, 0,5 М НСlO ₄	1,04
Cu(II)/Cu(I)	Уксусная кислота, 0,5 М NaClO ₄	0,61
	Диметилформамид, 0,5 М NaClO ₄	0,66
	Ацетонитрил, 0,1 М NaClO ₄	0,76
Fe(III)/Fe(II)	Диметилформамид, 0,5 М NaClO ₄	0,44
Sn(IV)/Sn(II)	Диметилформамид, 0,1 М НСl	0,26
	Уксусная кислота, 0,5 М NaClO ₄	0,38

Конечную точку кулонометрического титрования обнаруживают также, как и в других титриметрических методах анализа: визуально с помощью индикатора или инструментальными методами (потенциометрически, амперометрически, фотометрически и др.). Наиболее простой способ обнаружения конечной точки титрования предполагает использование цветных индикаторов. Например, при кулонометрическом титровании ванадат-ионов в раствор прибавляют фенилантраниловую кислоту, окисленная форма которой имеет фиолетовую окраску. В конечной точке титрования фиолетовая окраска исчезает, так как ванадат-ионы полностью оттитрованы. Кислотно-основные индикаторы (метиловый оранжевый, фенолфталеин) применяют при титровании кислот или оснований.

При амперометрическом способе обнаружения конечной точки кулонометрического титрования измеряют полярографический ток, сила которого пропорциональна концентрации вещества. В конечной точке титрования предельный полярографический ток уменьшается практически до нуля, что соответствует точке пересечения прямой с осью абсцисс.

Исследование зависимости электродного потенциала от концентрации одного из реагирующих веществ лежит в основе потенциометрического

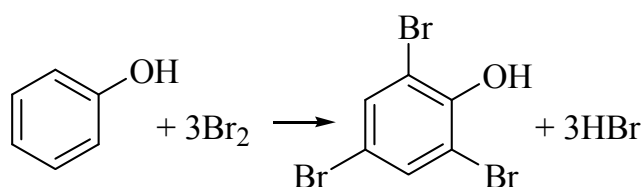
метода индикации конечной точки кулонометрического титрования. Например, при титровании ионов железа (II) до ионов железа (III) измеряют потенциал платинового электрода, величина которого зависит от соотношения концентраций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В конечной точке титрования, когда все ионы железа (II) оттитрованы, наблюдается резкий скачок электродного потенциала.

Перед проведением титрования обычно проводят *предварительное титрование* (предэлектролиз). При этом генерируют небольшое количество титранта, необходимого для достижения конечной точки титрования фоновом растворе. Цель предварительного титрования – удаление возможных примесей посторонних веществ и устранение погрешности, связанной с состоянием поверхности рабочего электрода.

В примере, приведенном ниже, показано применение кулонометрического титрования для определения органического вещества.

Пример 4.2. Определение фенола в пробе сточной воды проводили методом кулонометрического титрования по реакции образования трибромфенола с бромом, генерированным из KBr . Рассчитайте массу фенола (мг), содержавшегося в анализируемой пробе, если электролиз проводили током силой 75,0 мА в течение 5 минут 30 секунд.

При электролизе KBr выделяется Br_2 , который взаимодействует с фенолом с образованием трибромфенола:



Масса фенола в анализируемой пробе согласно (4.1) равна:

$$m = \frac{94,11 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 330}{6 \cdot 96478} = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 2,68 \text{ мг}.$$

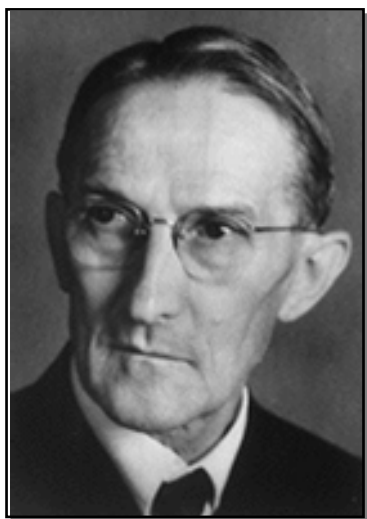
Кулонометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед другими титриметрическими методами анализа. Титранты не нужно готовить, стандартизировать и хранить. Можно получать титранты (например, Fe^{2+} или Cl_2), которые сложно или невозможно приготовить обычным способом. Титрант легче «дозируется» (отрегулировать силу тока значительно легче, чем добавить точный объем титранта). Раствор в процессе титрования не разбавляется. В процессе предэлектролиза можно устранить мешающее

влияние примесей. Одну и ту же ячейку можно использовать для любого вида титрования. Процесс анализа легко автоматизируется. Метод обладает высокой точностью и специфичностью. Недостатком метода кулонометрического титрования является необходимость использования сложных и дорогостоящих приборов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

5.1. Общая характеристика и классификация

Вольтамперометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на исследовании зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погружённого в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, на котором протекает электрохимическая реакция с участием определяемого вещества.



Гейровский (Heyrovsky)
Ярослав
(1890–1967)

Впервые такой метод в аналитических целях применил Я. Гейровский. Разработанный им метод вольтамперометрии с использованием ртутного капяющего электрода был назван полярографией. Термин «вольтамперометрия» предложен в 1940 г. И.М. Кольтофом.

Чешский ученый Я. Гейровский родился в Праге. Интерес к точным наукам и экспериментам проявился у него в гимназии, где он учился вместе с будущим писателем К. Чапком. В 1909 г. он поступил в Пражский университет, затем в 1910 г. продолжил обучение в университетском колледже в Лондоне. В годы учебы в университете Гейровский увлекался математикой, физикой, химией. Под руководством известного физикохимика Ф. Доннана он определяет потенциал алюминиевого электрода. С этого времени ртутный капяющий электрод в его исследованиях занял центральное место. В 1918 г. Гейровский защитил диссертацию по электрохимии в Пражском университете и получил степень доктора философии.

В 1923 г. вместе с японским исследователем М. Шикатой Гейровский создал автоматический прибор, регистрирующий зависимость силы тока от потенциала (полярограф).

В 1926 г. Гейровский становится директором центра полярографических исследований в Пражском университете. В 1933 г. его пригласили в

США, где он в течение полугода читал лекции в Калифорнийском и Станфордском университетах. В 1950 г. Гейровский занимает должность директора Полярографического института, в котором проводятся фундаментальные исследования электродных процессов. В 1959 г. за введение и развитие полярографического метода анализа ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Известны различные способы классификации вольтамперометрических методов.

В зависимости от природы индикаторного электрода вольтамперометрические методы анализа разделяют на полярографию и собственно вольтамперометрию. В полярографии в качестве индикаторного используются «капающие электроды» (в «классической полярографии» – ртутный капающий электрод). В собственно вольтамперометрии используются другие электроды.

В зависимости от условий проведения электролиза различают четыре основные группы методов вольтамперометрии.

К первой группе относятся методы (классическая постоянноточковая полярография, нормальная импульсная полярография и др.), в которых в процессе получения вольтамперограмм происходит периодическое возобновление начальных условий электролиза у индикаторного электрода.

Ко второй группе относят методы с быстрым линейным или линейно-ступенчатым изменением потенциала (хроновольтамперометрические методы или осциллографическая полярография).

В третью группу методов входят переменноточковые методы 1-го порядка, дифференциальная импульсная полярография. В данных методах воздействующий сигнал представляет собой контролируемый переменный потенциал ΔE малой амплитуды и заданной частоты, наложенный на медленно изменяющуюся постоянную составляющую $E_{\text{п}}$.

К четвертой группе методов относятся нелинейные переменноточковые методы 2-го порядка (высокочастотная, модуляционная, разностночастотная вольтамперометрия). Контролируемый потенциал в таких методах состоит из одной или нескольких гармонических составляющих, наложенных на медленно изменяющуюся постоянную составляющую $E_{\text{п}}$. Форма сигнала этой группы методов соответствует производной 2-го порядка от полярографической волны.

В зависимости от условий измерения аналитического сигнала различают потенциостатические (контролируемое изменение потенциала) и гальваностатические (измерение потенциала электрода при заданном изменении тока) вольтамперометрические методы. В современных методах

вольтамперометрии чаще используют потенциостатический режим измерения, отличающийся лучшими метрологическими и эксплуатационными характеристиками

5.2. Принцип измерения аналитического сигнала

В вольтамперометрии применяют двух- или трёхэлектродные ячейки (рис. 5.1). С целью точной регистрации потенциала индикаторного электрода и уменьшения влияния омического сопротивления чаще применяют трехэлектродные ячейки. В состав двухэлектродной ячейки входят индикаторный электрод и электрод сравнения. В трехэлектродных ячейках имеется дополнительный вспомогательный электрод.

На индикаторном микроэлектроде происходит электрохимическая реакция: окисление (на аноде) или восстановление (на катоде) определяемого вещества. Индикаторный электрод имеет очень малую площадь поверхности, плотность тока на нём очень большая, поэтому электрод является поляризованным: при прохождении электрического тока через ячейку его потенциал изменяется.

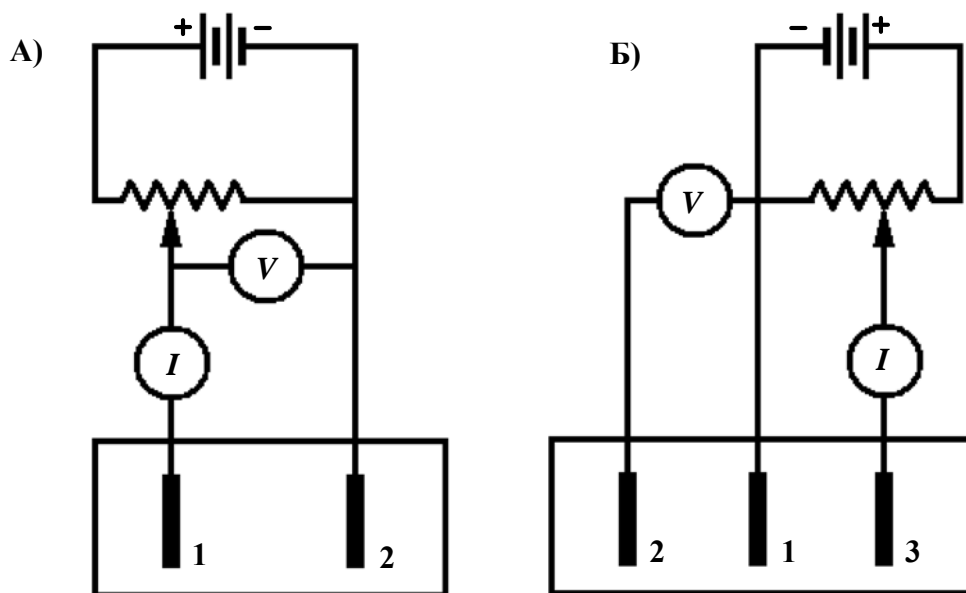


Рис. 5.1. Устройство двухэлектродной (А) и трехэлектродной (Б) ячеек для вольтамперометрических измерений:
1) индикаторный электрод; 2) электрод сравнения;
3) вспомогательный электрод

Ртутный капаящий электрод, используемый в качестве индикаторного электрода в классической полярографии, представляет собой толсто-стенный стеклянный капилляр, имеющий внутренний диаметр 0,05–0,1 мм,

связанный шлангом с резервуаром для ртути (рис. 5.2). Преимуществом ртутного капельного электрода является то, что благодаря его постоянному обновлению, электрохимический процесс всё время происходит на незагрязнённой продуктами реакции поверхности, поэтому даже при длительном проведении процесса электролиза получают хорошо воспроизводимые результаты. Ртутный капающий электрод может быть использован в достаточно широком интервале потенциалов. Граница этого интервала в отрицательной области определяется потенциалом восстановления катионов водорода (от -1 до $-1,5$ В) или катионов фонового электролита (например, для ионов калия -2 В). В положительной области граница обусловлена потенциалом окисления ртути ($+0,4$ В в кислой среде и $+0,06$ В – в щелочной). Таким образом, интервал использования ртутного капающего электрода находится, в основном, в области отрицательных потенциалов.

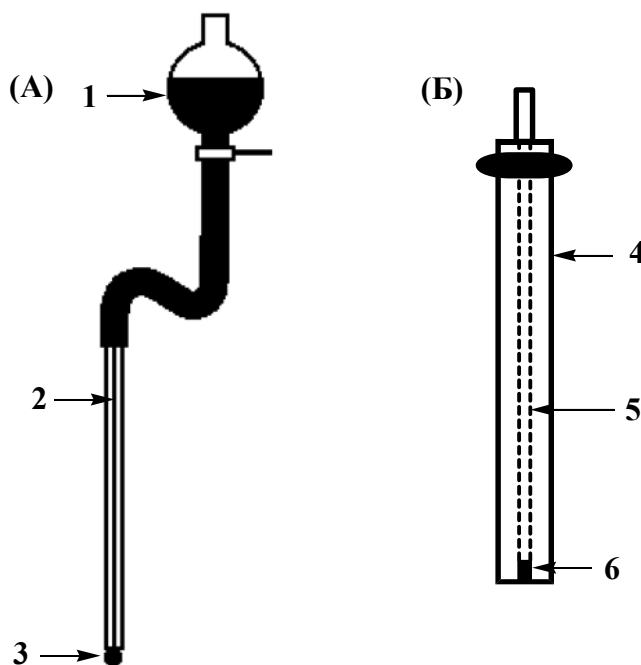


Рис. 5.2. Схема ртутного капающего (А) и дискового вращающегося (Б) электродов:
1) резервуар для ртути; 2) капилляр; 3) капля ртути;
4) тефлоновый корпус; 5) металлический проводник; 6) диск

В собственно вольтамперометрии в качестве индикаторных используются *вращающиеся электроды*, изготовленные из различных металлов (платины, золота, серебра) или углеродных материалов (графит, стеклоуглерод и т.д.). Дисковый вращающийся электрод имеет диаметр несколько миллиметров и расположен внутри тефлонового корпуса (см. рис. 5.2)

Поверхность вращающихся электродов не возобновляется, поэтому перед регистрацией каждой новой вольтамперограммы необходимо проводить их очистку. Очистка может быть механической (полировка тонкой наждачной и фильтровальной бумагой); химической (обработка концентрированной азотной кислотой при нагревании) или электрохимической (воздействие в течение некоторого времени большого положительного или отрицательного потенциала).

В инверсионной вольтамперометрии применяют также *стационарный* (висячая ртутная капля) и *плёночный ртутный электроды*.

Площадь поверхности электрода сравнения во много раз больше площади поверхности индикаторного электрода, поэтому плотность тока на нём в десятки тысяч раз меньше, чем на индикаторном электроде. Можно считать, что электрод сравнения не поляризуется, его потенциал при прохождении электрического тока через ячейку остаётся постоянным. В простейшей двухэлектродной ячейке для проведения полярографических определений в качестве электрода сравнения (и одновременно вспомогательного электрода) может использоваться донный слой ртути. Потенциал такого электрода сравнения зависит от состава раствора, находящегося в ячейке, поэтому двухэлектродные ячейки используют в тех случаях, когда знание точной величины потенциала индикаторного электрода необязательно, например, при проведении рутинных количественных определений. В качестве электрода сравнения в трёхэлектродных ячейках используют хлоридсеребряный или каломельный электроды. Ток через них в процессе выполнения анализа не протекает, потенциал этих электродов и, соответственно, разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения, остаются постоянными.

Вспомогательный электрод необходим для протекания электрического тока через ячейку. В качестве такого электрода используют платиновую проволоку либо пластинку или слой ртути на дне ячейки.

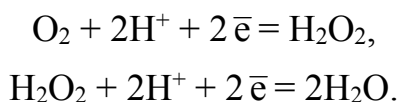
Измерения в вольтамперометрии проводятся в таких условиях, чтобы перемещение частиц определяемого электроактивного вещества («деполяризатора») к поверхности электрода происходило только за счёт диффузии – переноса вещества из области с большей концентрации в область с меньшей концентрацией под действием разности химических потенциалов. Процесс миграции определяемого вещества (перенос заряженных частиц под действием электрического поля) и его конвективный перенос (перемещение вследствие влияния макроскопических потоков, например, вследствие перемешивания или разности температур) являются нежелательными.

При проведении вольтамперометрических измерений в анализируемый раствор, находящийся в ячейке, вводят большое количество (0,05–1

моль/л) индифферентного сильного электролита («фон»). Фоновый электролит необходим для уменьшения сопротивления раствора и предотвращения миграции определяемого вещества к индикаторному электроду. Кроме того, он может выполнять функции буферного раствора или комплексообразователя. В качестве фонового электролита применяют хлориды, хлораты, перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, сульфаты щелочных металлов, карбонаты натрия и калия, четвертичные аммониевые соли, щелочи, например LiOH, кислоты, например HClO₄ или H₂SO₄.

Для предотвращения конвективного переноса электроактивного вещества к электроду раствор, находящийся в ячейке, не должен перемешиваться (измерения начинают через некоторое время после заполнения ячейки), температура раствора в процессе выполнения измерений не должна изменяться.

Раствор, находящийся в ячейке, может содержать некоторое количество растворённого кислорода, который является электроактивным веществом. Кислород восстанавливается в две стадии:



Первая стадия происходит при потенциале от –0,1 до –0,2 В, вторая – при потенциале –0,9 В по отношению к каломельному электроду.

Перед выполнением измерений кислород необходимо удалить, например, путём вытеснения азотом, гелием, аргоном. Иногда кислород удаляют, прибавляя сульфит натрия в нейтральный или щелочной раствор. В кислых растворах образуется сернистая кислота, которая сама восстанавливается на ртутном каплюющем электроде.

5.3. Вольтамперограмма

Вольтамперограммой называется зависимость силы тока в электролитической ячейке от потенциала погружённого в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода.

Вольтамперограмма («классическая полярограмма»), получаемая с помощью ртутного каплюющего электрода при монотонном изменении (линейной развёртке) потенциала, показана на рис. 5.3. Вольтамперограмма для вращающегося (но не для стационарного) электрода, выглядит аналогично. Классическая полярограмма имеет три участка. Первый участок, от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, называ-

ется *остаточным током*. Его появление обусловлено образованием на поверхности ртути двойного электрического слоя (молекулярного конденсатора), а также восстановлением электроактивных примесей, например, O_2 .

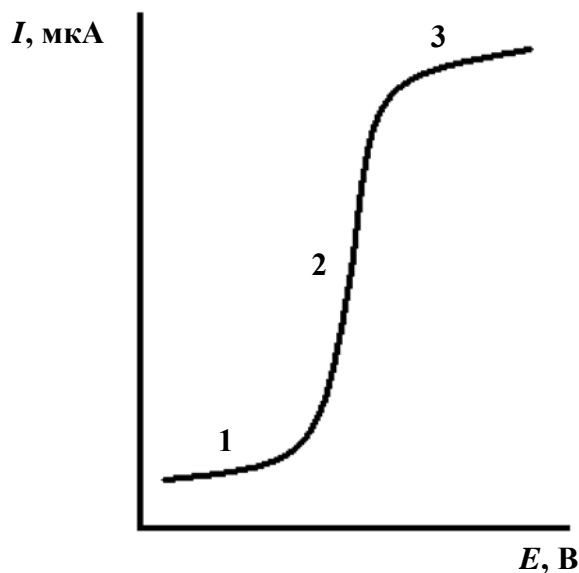


Рис. 5.3. Вольтамперограмма, получаемая в классической полярографии («классическая полярограмма»):
1) остаточный ток; 2) полярографическая волна; 3) предельный ток

Участок, соответствующий увеличению тока, вызванному протеканием электрохимической реакции с участием определяемого электроактивного вещества, называется *волной*. Волна может быть *катодной*, если вещество восстанавливается, или *анодной*, если оно окисляется.

Полярографическая волна для обратимой электрохимической реакции описывается уравнением

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}, \quad (5.1)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, I_d — величина диффузионного тока.

Потенциал, соответствующий половине высоты волны (*потенциал полуволны*) — $E_{1/2}$, для каждого электроактивного вещества имеет свою величину (зависящую также и от природы фонового электролита) и поэтому может использоваться для его идентификации (табл. 5.1). Потенциал полуволны остается неизменным при любой концентрации восстанавливающихся ионов. Однако потенциалы полуволн комплексных ионов металлов отличаются от потенциалов полуволн гидратированных ионов металлов.

Таблица 5.1

Значения потенциала полуволны для некоторых катионов

Катион	$E_{1/2}$, В	Фон
Bi^{3+}	-0,32	ацетатный буферный раствор pH 4,6
Cd^{2+}	-0,79	6 М HCl
	-0,60	0,1 М HCl
	-0,58	0,1 М KNO ₃
Cu^{2+}	-0,38	1 М Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , pH 12
	0,00	0,5М H ₂ SO ₄ ; 0,01% желатина
Fe^{2+}	-1,37	1 М HClO ₄
	-0,01	ацетатный буферный раствор pH 5,0
Ni^{2+}	-1,1	1 М KCl, HClO ₄ (pH 0–2)
Pb^{2+}	-0,43	1 М KCl
	-0,38	0,1 М NaNO ₃
Sn^{2+}	-0,46	1 М H ₂ SO ₄
Zn^{2+}	-1,49	1 М NaOH
	-1,33	1 М NH ₃
	-1,12	0,1 М KNO ₃
	-1,02	1 М KCl

Если в растворе присутствует несколько электроактивных веществ, имеющих различные величины $E_{1/2}$, то полярограмма может выглядеть так, как показано на рис. 5.4. Такой вид полярограммы называют *полярографическим спектром ионов*.

По мере увеличения приложенного напряжения сила тока достигает некоторого максимального значения, называемого *предельным током*, и далее изменяется незначительно. Разность между предельным и остаточным током называется *диффузионным током* (I_d). Определение его величины, а также величины потенциала полуволны на полярограмме показано на рис. 5.5. Для определения величины потенциала полуволны можно использовать также зависимость $\lg[I/(I_d - I)]$ от E , представляющую собой прямую линию. При $E = E_{1/2}$ значение $\lg[I/(I_d - I)]$ равно нулю.

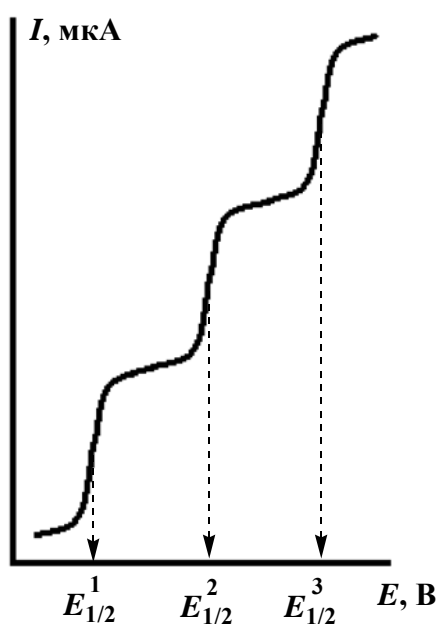


Рис. 5.4. Полярограмма смеси веществ

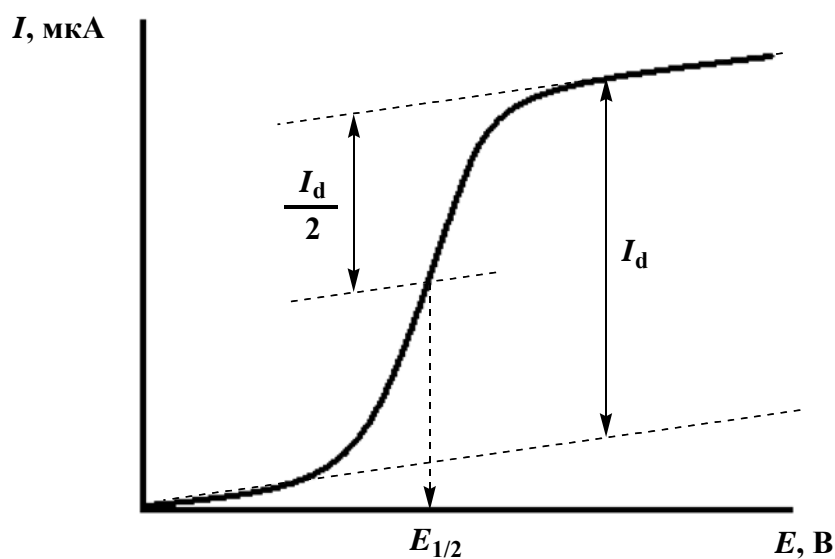


Рис. 5.5. Определение потенциала полуволны и диффузионного тока

Как уже было отмечено выше, перемещение определяемого вещества к индикаторному электроду в вольтамперометрии должно происходить только за счёт диффузии. Скорость диффузии, а, следовательно, и сила тока прямо пропорциональна разности концентраций электроактивного вещества в растворе и на поверхности электрода. При достижении предельного

тока концентрацию вещества на поверхности электрода можно считать равной нулю (вещество, достигнув поверхности электрода, сразу же вступает в реакцию), поэтому

$$I_d = Kc.$$

В классической полярографии зависимость диффузионного тока от концентрации электроактивного вещества в растворе описывается *уравнением Ильковича*:

$$I_d = 607ncD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6} = Kc, \quad (5.2)$$

I_d – диффузионный ток (мкА); n – число электронов, участвующих в электродной реакции; c – концентрация электроактивного вещества (ммоль/л); D – коэффициент диффузии вещества (см²/с); m – скорость вытекания ртути (мг/с); τ – время жизни капли (с); K – коэффициент пропорциональности.

Илькович (Iľkovič) Диониз (1907–1980) – словацкий ученый, специалист в области физической химии и математической физики. В 1930–1932 г.г. – аспирант Я. Гейровского в Пражском университете.

Величины D , m и τ в стандартных условиях обычно постоянны. Однако эти величины зависят от многих факторов. Коэффициент диффузии D зависит от температуры, ионной силы и вязкости раствора. При увеличении температуры на один градус коэффициент диффузии возрастает на 2–3 %. Влияние ионной силы раствора на коэффициент диффузии значительно сложнее. Если при малой ионной силе наблюдается некоторое снижение D , то в концентрированных растворах (1,5–2 М) солей коэффициент диффузии возрастает. Прибавление желатины и других веществ увеличивает вязкость раствора и понижает значение D .

Коэффициент диффузии в значительной степени зависит от ионного состояния вещества. Например, катионы аммиаката кадмия $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ диффундируют медленнее, чем ионы кадмия.

Масса ртути, вытекающей из капилляра, зависит от характеристики капилляра: больше ртути вытекает из капилляра, имеющего больший диаметр и меньшую длину. Время жизни капли (τ) ртути зависит от потенциала электрода. С возрастанием отрицательного потенциала до –0,56 В ртуть капает медленнее, а затем она капает быстрее. Произведение $m^{2/3}\tau^{1/6}$ называют *константой (характеристикой) капилляра*, она определяется экспериментально.

Иногда форма полярограммы может искажаться за счёт появления участков, сила тока на которых оказывается больше ожидаемой (появления «максимумов»). Причиной появления *максимумов I рода* является перемешивание раствора в результате движения поверхности капли ртути, вызванного неравномерным распределением величины поверхностного натяжения на ней. Такие максимумы устраняют введением в раствор поверхностно-активных веществ (желатины, тритона X-100 и др.), способных адсорбироваться на поверхности ртутной капли. Однако следует избегать избытка поверхностно-активных веществ, которые могут приводить к искажению полярограммы. Для устранения положительных максимумов лучше применять отрицательно заряженные поверхностно-активные вещества (анионы органических веществ). Для устранения отрицательных максимумов используют вещества катионного типа. На способности поверхностно-активных веществ подавлять максимумы, основаны разработанные высокочувствительные (до 10^{-9} М) методики определения ПАВ в растворах.

Максимумы II рода вызваны появлением завихрений внутри капли вследствие слишком быстрого вытекания ртути из капилляра. Для их устранения необходимо уменьшить давление ртути, т.е. высоту столба ртути. Максимумы II рода часто наблюдаются в концентрированных растворах фона, снижение концентрации электролита приводит к исчезновению таких максимумов.

5.4. Современные методы вольтамперометрии

Нижняя граница определяемых концентраций в классической полярографии составляет $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} М. Ее значение обусловлено величиной отношения фарадеевского тока, связанного с протеканием электродной реакции с участием определяемого вещества, к ёмкостному току (одному из компонентов остаточного тока). При увеличении данного отношения нижняя граница определяемых концентраций уменьшается. Увеличить соотношение фарадеевского и ёмкостного токов можно путём уменьшения ёмкостного тока (импульсная вольтамперометрия) либо увеличения фарадеевского тока (инверсионная вольтамперометрия, вольтамперометрия с быстрой развёрткой потенциала).

Дифференциальная импульсная вольтамперометрия. На линейно изменяющееся постоянное напряжение через одинаковые промежутки времени подают одинаковые дополнительные импульсы. Силу тока измеряют до подачи импульса и в его конце. Вольтамперограмма имеет вид первой производной вольтамперометрической волны (рис. 5.6). Максимум на вольтамперограмме соответствует потенциалу полуволны.

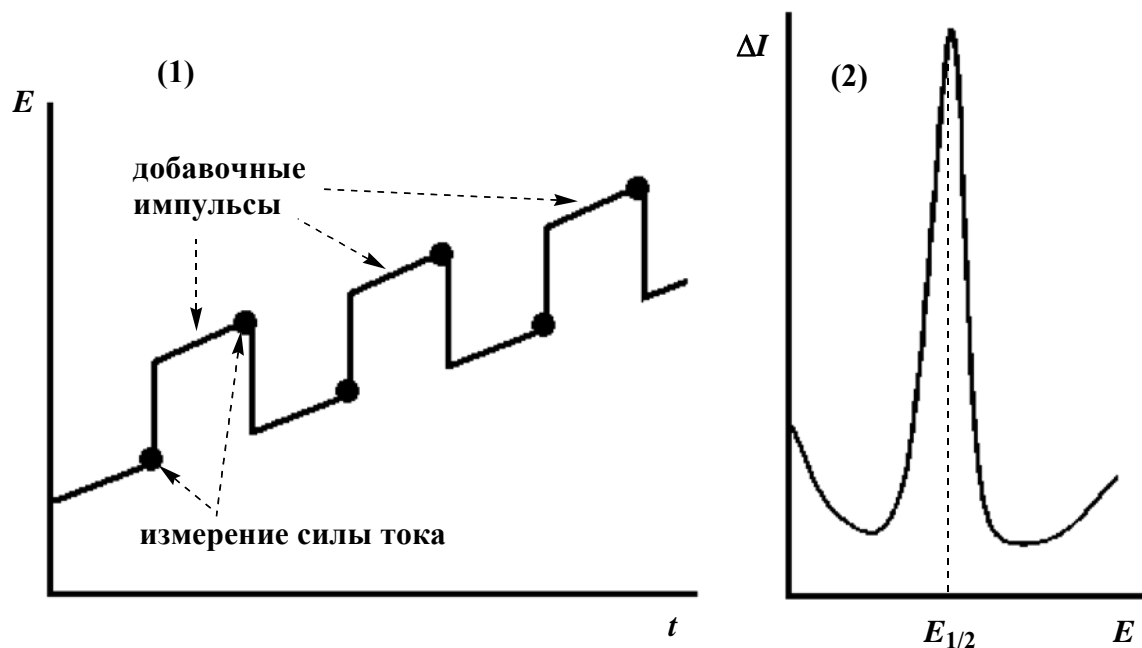


Рис. 5.6. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия:
1) изменение потенциала; 2) вольтамперограмма

Дифференциальная импульсная вольтамперометрия является высокочувствительным и избирательным методом. Она применяется при определении следовых количеств металлов и биологически активных веществ. По чувствительности и точности этот метод в ряде случаев (определение свинца, кадмия) сравним с атомно-абсорбционным методом.

Вольтамперометрия с быстрой (линейной) развёрткой потенциала (хроноамперометрия). Данный метод отличается от обычной вольтамперометрии тем, что в процессе измерения величина потенциала изменяется по линейному закону с высокой скоростью (от долей до сотен и более В/с). Скорость изменения потенциала зависит от характера электрода и условий проведения электролиза. При скоростях 100 мВ/с и более для регистрации сигнала требуется осциллограф или электронный дисплей. Измерение силы тока проводится в течение нескольких последних секунд жизни капли. Форма вольтамперограммы представлена на рис 5.7.

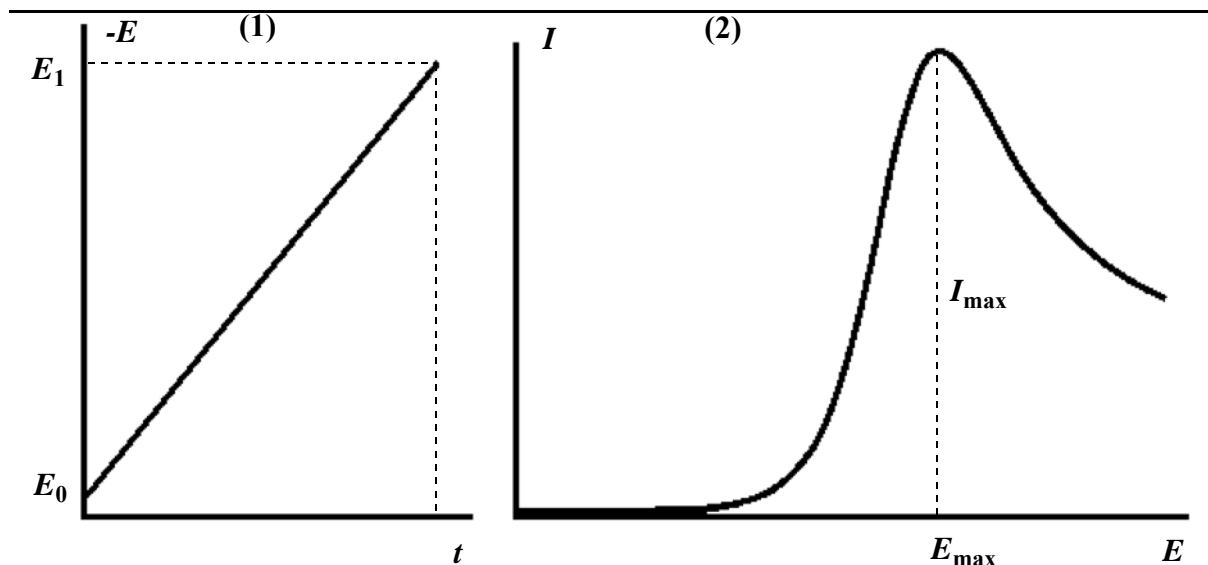


Рис. 5.7. Хроноамперометрия с линейной разверткой потенциала:
1) изменение потенциала; 2) вольтамперограмма

Развертка потенциала может проводиться с одинаковой скоростью сначала в одном, а затем в другом (обратном) направлении. Такой метод анализа называют *циклической вольтамперометрией* (рис. 5.8). Получаемая вольтамперограмма состоит из двух ветвей – катодной и анодной. Их симметричность указывает на обратимость окислительно-восстановительной реакции.

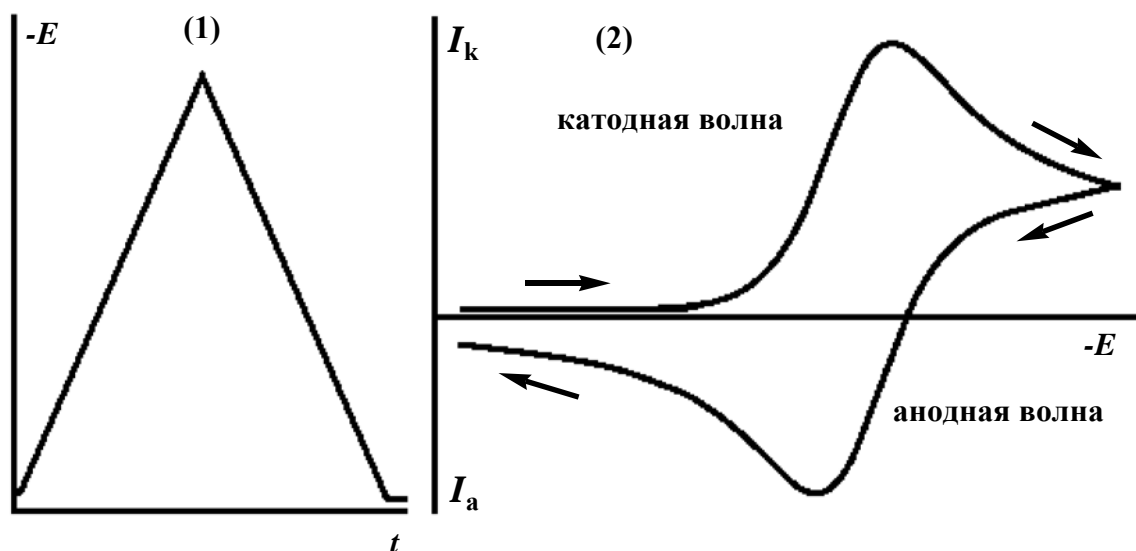


Рис. 5.8. Циклическая вольтамперометрия:
1) изменение потенциала; 2) вольтамперограмма

Достоинствами хроноамперометрии является высокая скорость получения вольтамперограмм при достаточно высокой чувствительности, способность обнаруживать и определять промежуточные продукты электрохимических реакций. К её недостаткам относится то, что линия отсчета всегда имеет наклон; невозможно применение ни метода градуировочного графика, ни метода стандартных добавок; малоудобны уравнения, связывающие высоту пика с концентрацией; необходимо использовать специальную быстродействующую регистрирующую аппаратуру. Методы с быстрым изменением потенциала используют, главным образом, при изучении механизма и кинетики электродных процессов.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА). В этом методе с целью уменьшения нижней границы определяемых концентраций проводится предварительное концентрирование аналита на электроде. Для концентрирования определяемых веществ используют процессы, протекающие как с изменением степени окисления (электрохимическое концентрирование), так и без изменения степени окисления определяемого вещества, например адсорбционное концентрирование.

Инверсионная вольтамперометрия может быть анодной или катодной. В случае *анодной ИВА*, которая применяется значительно чаще, определяемые вещества, например катионы металлов, концентрируются на электроде в виде продуктов восстановления. При *катодной ИВА*, которая обычно используется для определения анионов, аналиты в процессе концентрирования окисляются.

Принцип анодной ИВА с электрохимическим концентрированием показан на рис. 5.9. Вначале в течение строго определённого времени проводят электролиз анализируемого раствора. Некоторое количество определяемого вещества при этом восстанавливается и накапливается в (на) электроде. После окончания электролиза мешалку выключают и дают раствору успокоиться. Затем потенциал линейно уменьшают (величина потенциала становится менее отрицательной) и регистрируют зависимость силы анодного тока от E .

В качестве электродов в инверсионной вольтамперометрии обычно используют стационарные ртутные электроды разнообразной конструкции. Значительно реже применяются электроды из благородных металлов, что связано с низким напряжением водорода на электродах из золота, платины, палладия, иридия и др. Образование оксидных слоев на поверхности таких электродов также ограничивает их широкое применение.

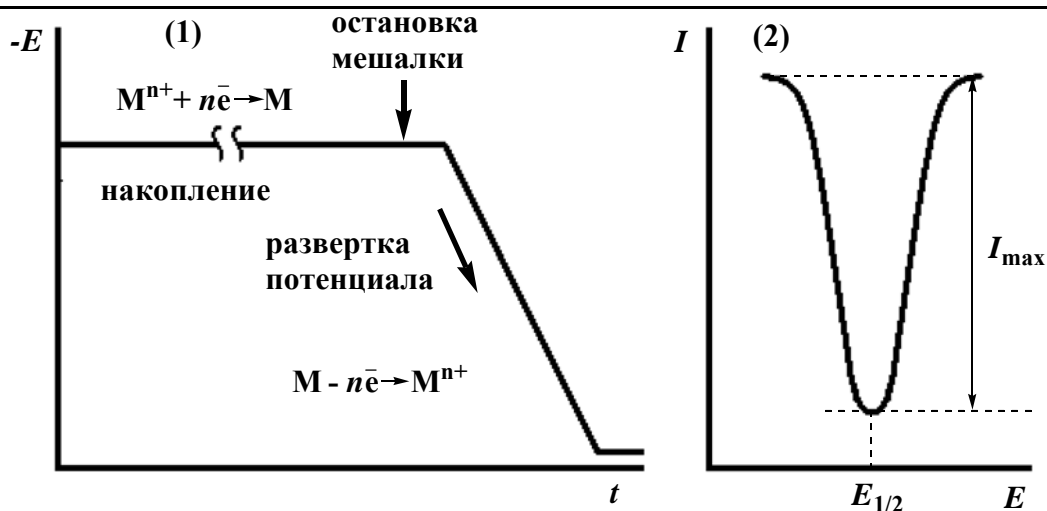


Рис. 5.9. Анодная инверсионная вольтамперометрия
1) изменение потенциала; 2) вольтамперограмма

Инверсионная вольтамперометрия имеет ряд преимуществ перед другими вольтамперометрическими методами: низкие пределы обнаружения (10^{-9} – 10^{-10} моль/л) около 40 химических элементов, высокая селективность и хорошие метрологические характеристики. На рис. 13.10 приведена анодная инверсионная вольтамперограмма образца природной воды, содержащей следовые количества ($\sim 10^{-8}$ М) цинка, кадмия, свинца и меди.

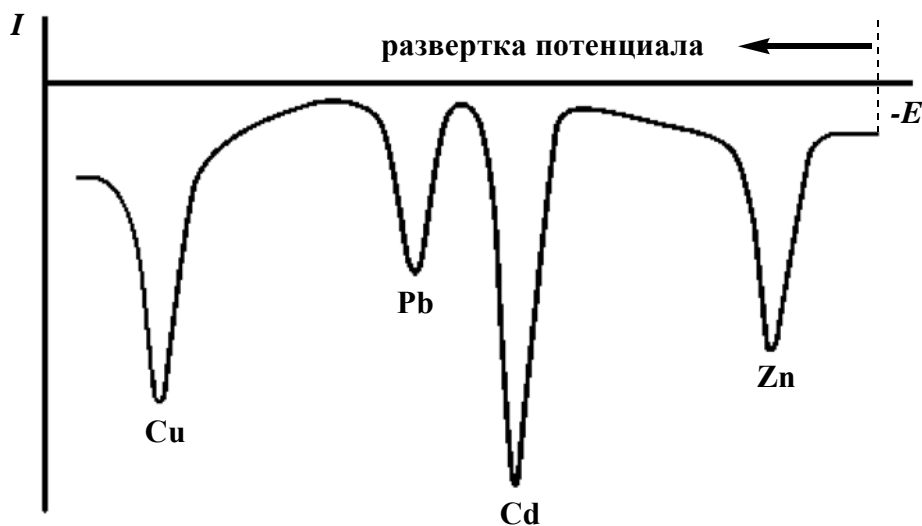


Рис. 5.10. Анодная инверсионная вольтамперограмма
образца природной воды

Переменно-токовая вольтамперометрия. Одновременно с медленно нарастающим во времени постоянным напряжением в полярографическую ячейку подается переменное напряжение малой амплитуды (25–30

мВ) и регистрируется зависимость амплитуды переменного тока от напряжения. Возрастание разности токов, соответствующих минимальному и максимальному значению переменного напряжения происходит до тех пор, когда постоянное напряжение станет равным потенциалу полуволны восстановления иона. При дальнейшем повышении напряжения разность токов уменьшается и становится равной нулю при достижении величины напряжения, соответствующего предельному току. В этом методе зависимость разности переменного тока от приложенного постоянного напряжения имеет вид кривой с максимумом. Для обратимых систем чувствительность и разрешающая способность переменного-токовой вольтамперометрии выше, чем обычной классической полярографии.

5.5. Практическое применение

Вольтамперометрия используется для обнаружения, идентификации и количественного определения различных неорганических и органических веществ. Обнаружение и идентификация веществ проводится по значениям потенциала полуволны ($E_{1/2}$). Потенциал полуволны не зависит от концентрации и является качественной характеристикой иона. Значения потенциала полуволны используют не только для идентификации неизвестного вещества, но и при выборе фонового электролита. Полярографическая волна определяемого элемента не должна искажаться полярографическими волнами элементов фонового электролита. Следует иметь в виду, что потенциал полуволны определяемого иона зависит от среды, концентрации и природы фонового электролита. В случае образования исследуемым ионом комплексных соединений с веществами, присутствующими в растворе, наблюдается смещение потенциала полуволны в отрицательную область. Это позволяет определять в растворе несколько компонентов без их предварительного разделения. Например, в 1 М растворе NaOH возможно определение свинца (II) и таллия (I) при совместном присутствии, так как потенциал полуволны свинца (II) равен $-0,755$ В, а таллия (I) $-0,483$ В, в то время как в 1 М KCl значения потенциала полуволны таллия (I) практически не изменяется, а для свинца (II) становится равным $-0,435$ В. Высокозарядные ионы металлов (хроматы, вольфраматы, молибдаты и др.) при восстановлении дают несколько полярографических волн. Например, при восстановлении хромат-ионов наблюдается две полярографические волны. Первая волна соответствует восстановлению хромат-ионов до хрома (III), а вторая волна – восстановление хрома (III) до хрома (II).

Уравнение Ильковича содержит постоянные величины D , m и τ , определив которые экспериментально, можно рассчитать количество вещества в растворе. Однако на практике пользуются другими способами определения

концентрации веществ: методом градуировочного графика, методом стандартных растворов, методом добавок. Ниже показан пример расчёта концентрации вещества методом стандартных растворов.

Пример 5.1. Навеску массой 1,0000 г порошка растёртых таблеток фолиевой кислоты растворили в 0,05 М Na₂CO₃ и довели объём раствора до 50,0 мл 0,1 М NH₄Cl в 30%-ном этаноле. Полученный раствор профильтровали и в фильтрате при определенных условиях провели полярографическое определение фолиевой кислоты. Вычислите массу данного вещества (мг) в таблетке, считая на среднюю массу одной таблетки, если высота полярографической волны для фильтрата оказалась равной 37,0 мм, а для раствора фолиевой кислоты с концентрацией 200 мкг/мл – 35,0 мм. Средняя масса таблетки равна 0,1009 г.

Концентрация фолиевой кислоты в анализируемом растворе равна:

$$c_x = \frac{200 \cdot 37,0}{35,0} = 211 \text{ мкг/мл.}$$

С учётом объема приготовленного раствора и средней массы одной таблетки масса фолиевой кислоты составляет:

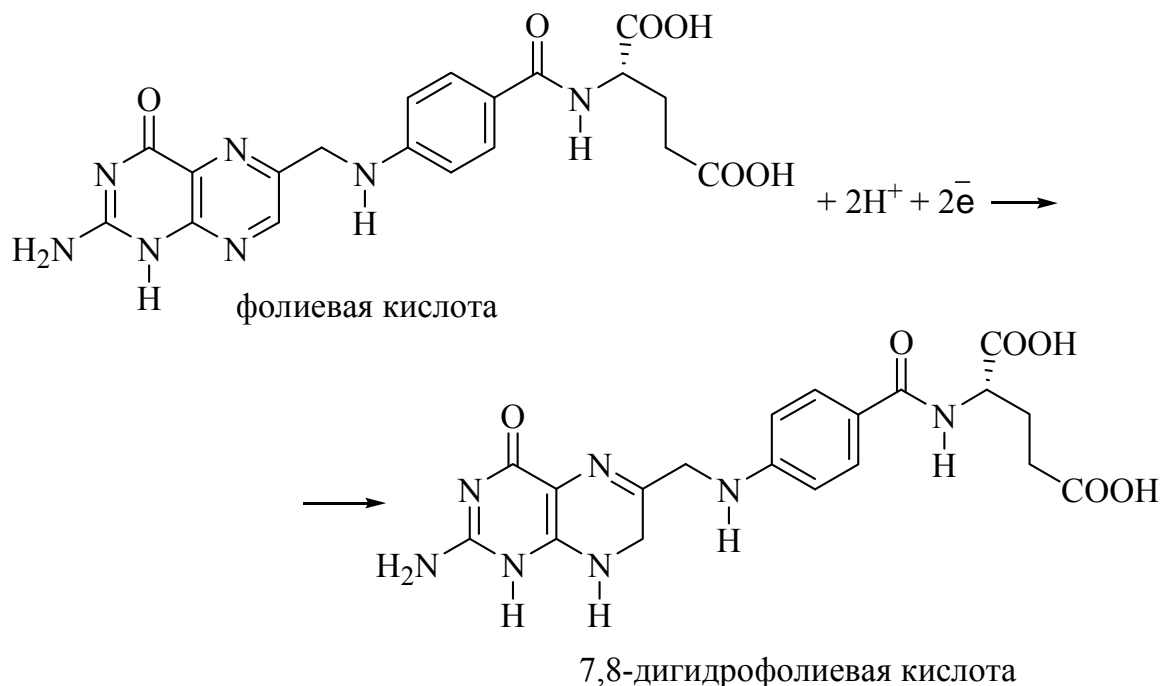
$$m = \frac{c_x \cdot V_k \cdot m_{\text{ср}}}{g} = \frac{211 \cdot 10^{-6} \cdot 50,0 \cdot 0,1009}{1,0000} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 1,06 \text{ мг,}$$

где V_k – объем исследуемого раствора; g – навеска; m – масса фолиевой кислоты в одной таблетке; $m_{\text{ср}}$ – средняя масса одной таблетки.

Поскольку ртутный капаящий электрод может быть использован только в области отрицательных потенциалов, в основе полярографических определений обычно лежат реакции восстановления. Методом классической полярографии можно определять катионы металлов, различные органические вещества и др.

Нижняя граница определяемых концентраций катионов металлов значительно снижается, если сочетать экстракцию комплексных соединений металлов с их последующим вольтамперометрическим определением. Обычно применяют смесь из двух неводных растворителей. Один растворитель экстрагирует комплексное соединение, второй – обеспечивает электропроводимость раствора. В качестве таких смесей экстрагирующего и ионизирующего растворителей применяют бензол – метанол, толуол – диметилсульфоксид, дихлорэтан – диметилформамид и др. Растворы хлоридов и перхлоратов лития, натрия применяют как фоновые электролиты.

На ртутном капаящем электроде восстанавливаются альдегиды, кетоны, меркаптаны, нитро- и нитрозосоединения, азосоединения, алкалоиды, гормоны, сердечные гликозиды, антибиотики, витамины и др. Например, в процессе полярографического определения (см. пример 5.1) фолиевая кислота восстанавливается до 7,8-дигидрофолиевой.

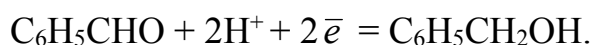
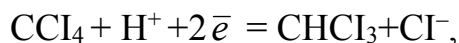


Разработаны методики полярографического определения органических веществ в различных материалах, например, определения акролеина в техническом глицерине, формальдегида в масляном альдегиде, нитробензола в анилине, стирола в полистироле и др. Полярографическим методом можно определить скорость реакции поликонденсации формальдегида с фенолом. Способность органических молекул к электрохимическому восстановлению или окислению связывают с присутствием в молекулах электрофорных групп. При электрохимическом восстановлении гетероциклических соединений происходит изменение как гетероциклов, так и электрохимически активных функциональных групп. На механизм электродных процессов влияют разные факторы: pH, ионная сила раствора, природа растворителя. В табл. 5.2 представлены значения потенциалов полуволн некоторых органических соединений.

**Значения потенциалов полуволн
некоторых органических соединений**

Вещества	$E_{1/2}$, В	Фон
Антрацен	–1,94	0,175 М Bu ₄ NI + 75% диоксан
Бенз(а)пирен	–2,13	0,175 М Bu ₄ NI
Бромбензол	–2,32	0,05М Et ₄ NBr + 75% диоксан
Муравьиная кислота	–1,66	0,1М KCl
Нитрометан	–0,7	0,05 М Н ₂ SO ₄
Пропаналь	–1,93	0,1 М LiOH
Формальдегид	–1,59	0,05 М KOH + 0,1М KCl
Хлороформ	–1,63	0,05 М Me ₄ NBr
Циклогексанон	–2,45	0,05 М Et ₄ NI + 75% диоксан
Цистеин	–0,46	фосфатный буферный раствор, pH 7,0

Восстановление большинства органических соединений происходит с участием ионов водорода, например:



Следует отметить замедленность процесса восстановления органических веществ. Поэтому получаются растянутые полярографические волны, которые сложнее измерять, чем волны неорганических веществ.

Верхняя граница области рабочих потенциалов платинового и графитового электродов составляет +1,4–1,6 В. В основе вольтамперометрических определений с данными электродами обычно лежат процессы окисления. Так определяют, например, аскорбиновую кислоту ($E_{1/2} = 0,8$ В, 1 М Н₂SO₄), ЭДТА (0,7 В, 1 М HCl) и т.д.

Полициклические углеводороды могут окисляться на графитовом электроде, что используется для вольтамперометрического определения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды. На платиновом электроде окисляются эфиры, малеиновая и фумаровая кислоты и др.

Инверсионная вольтамперометрия имеет самый низкий предел определения среди всех электрохимических методов анализа и применяется для определения очень малых количеств ионов токсичных металлов в биологических матрицах, а также в природных объектах.

5.6. Амперометрическое титрование

Амперометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, в котором обнаружение конечной точки проводится вольтамперометрически,

В качестве индикаторных электродов применяют стационарный и вращающийся платиновый либо графитовый электроды. Ртутный капаящий электрод применяется реже, так как растворенный кислород мешает определению и его необходимо удалять. Известна, например, методика амперометрического титрования ионов никеля (II) раствором диметилглиоксима. В этом случае на ртутном капельном электроде восстанавливаются как ионы никеля ($E_{1/2} = -1,2$ В), так и диметилглиоксим ($E_{1/2} = -1,55$ В). В зависимости от выбранного потенциала кривые амперометрического титрования имеют разную форму.

В качестве электродов сравнения используют каломельный и хлоридсеребряный электроды. Фоновыми растворами являются электрохимически неактивные электролиты.

При проведении амперометрического титрования регистрируют изменение силы тока при добавлении к раствору очередной порции титранта. Титрование проводят при потенциале, соответствующем величине предельного тока. Строят кривую амперометрического титрования в координатах сила тока – объем титранта или степень оттитрованности. Конечную точку титрования находят графически.

Примеры кривых амперометрического титрования показаны на рис. 5.11.

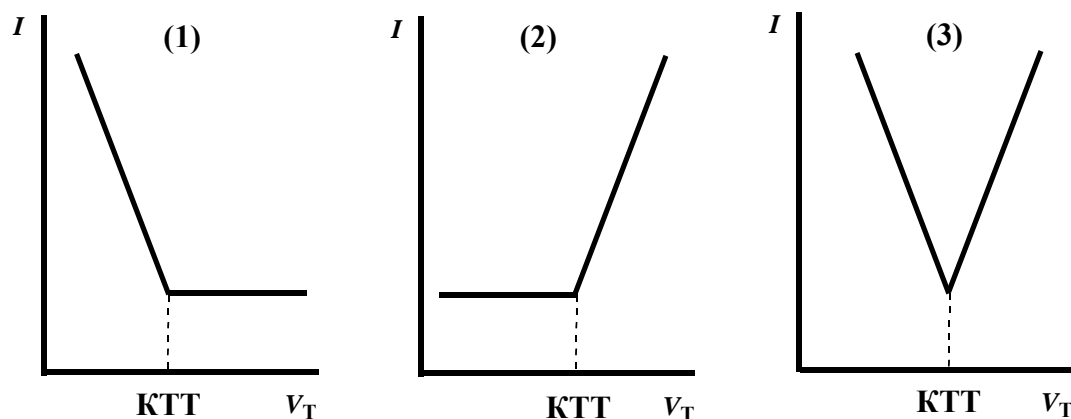


Рис. 5.11. Кривые амперометрического титрования:

- 1 – электроактивно определяемое вещество, 2 – электроактивен титрант,
 3 – электроактивны определяемое вещество и титрант

Кривая 1 соответствует титрованию электроактивных ионов Pb^{2+} сульфат-ионами. До точки эквивалентности сила диффузионного тока уменьшается, после – увеличивается. При титровании сульфат-ионов ионами Pb^{2+} (кривая 2) резкое увеличение силы тока происходит после точки эквивалентности, когда в растворе появляются свободные ионы Pb^{2+} . В случае электроактивного определяемого вещества (Pb^{2+}) и титранта (CrO_4^{2-}) конечной точке титрования соответствует точка минимума кривой титрования.

В случаях, если титрант, определяемое вещество и продукт реакции электрохимически неактивны, применяют амперометрические индикаторы. Амперометрическим индикатором может быть вещество, которое восстанавливается или окисляется на электроде после того, как окислится или восстановится определяемое вещество. Например, ионы Zn^{2+} могут служить амперометрическим индикатором при комплексонометрическом определении ионов Ca^{2+} . При титровании устанавливают потенциал, при котором могут восстанавливаться ионы Zn^{2+} , а ионы Ca^{2+} не восстанавливаются. После полного связывания ионов Ca^{2+} в комплекс начнут взаимодействовать с титрантом ионы Zn^{2+} , и ток восстановления ионов цинка начнет уменьшаться.

Теоретические и экспериментальные кривые не всегда совпадают. На практике экспериментальные кривые имеют некоторое искривление вблизи точки эквивалентности. Это искривление менее заметно, чем больше константа равновесия электрохимической реакции. Если объем титранта значительно превышает объем пробы, то на кривых титрования может не быть прямолинейных участков. Поэтому, следует применять растворы титрантов более концентрированные (в 10-20 раз) по сравнению с растворами определяемых веществ.

В амперометрическом титровании могут быть использованы различные окислительно-восстановительные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения. Основными требованиями, предъявляемыми к таким реакциям, являются полнота протекания и приемлемая скорость.

При определении восстановителей методом амперометрического титрования в качестве титрантов используют дихромат калия, соли церия (IV), иод. Титранты-восстановители (сульфат железа (II), аскорбиновая кислота, тиосульфат натрия) применяют при определении окислителей.

Из реакций комплексообразования в амперометрическом титровании в основном используют реакции образования эдетатных комплексов различных элементов. Например, ионы висмута (III) титруют эдетатом натрия в кислом растворе (pH 1–2), а ионы цинка – в слабокислом растворе (pH 4,5–5,0).

В реакциях осаждения в качестве титрантов применяют хромат калия для определения ионов бария, соли свинца – для определения галогенид-,

сульфат- и молибдат-ионов. Для образования малорастворимых осадков с ионами металлов применяются органические реагенты (8-гидроксихинолин, диметилглиоксим и др.). Возможно амперометрическое титрование двух и более ионов в растворе, если произведения растворимости малорастворимых соединений этих ионов с титрантом значительно различаются.

Метод амперометрического титрования имеет определённые преимущества (экспрессность, простота, универсальность) по сравнению с методом прямой вольтамперометрии. Подобно потенциометрическому титрованию методом амперометрического титрования можно анализировать мутные и окрашенные растворы, но амперометрическое титрование более чувствительно.

Известен вид амперометрического титрования, в котором используются два одинаковых индикаторных электрода (*биамперометрическое титрование* или *метод мертвой конечной точки*). Если в растворе присутствуют окисленная и восстановленная формы сопряжённой окислительно-восстановительной пары, то окисленная форма восстанавливается на одном из электродов, а восстановленная окисляется на другом. В цепи при этом протекает электрический ток. Если в растворе присутствует только окисленная или только восстановленная форма, ток в цепи протекать не будет. Амперометрическое обнаружение конечной точки титрования с двумя индикаторными электродами может быть использовано, например, при определении воды методом Карла Фишера. Для этого применяют электрическую цепь, состоящую из микроамперметра, двух платиновых электродов и батареи, соединённых через переменное сопротивление. После каждого прибавления реактива Карла Фишера к титруемому раствору стрелка микроамперметра вначале отклоняется, но затем быстро возвращается в исходное состояние. В конечной точке титрования стрелка остаётся в отклонённом состоянии 10–15 секунд.

Основным преимуществом амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами по сравнению с амперометрическим титрованием с одним поляризованным электродом является высокая селективность. В ряде случаев резкое уменьшение или появление тока позволяет обнаруживать конечную точку титрования без построения кривой титрования. Биамперометрическое титрование применяется при иодометрическом, нитритометрическом определении лекарственных веществ.

ГЛОССАРИЙ

Активные металлические электроды – вид электродов, изготовленных из металла, образующего восстановленную форму окислительно-восстановительной пары. Различают активные *электроды первого рода*, потенциал которых зависит от активности катионов металла; активные *электроды второго рода*, потенциал которых зависит от активности аниона, образующего с катионом металла малорастворимое соединение либо устойчивый комплекс; активные *электроды третьего рода*, потенциалы которых косвенно связаны с активностью определяемого вещества.

Амперометрическое титрование – вольтамперометрический метод анализа, в котором обнаружение конечной точки титрования производится по изменению величины диффузионного тока в зависимости от количества добавленного титранта.

Биамперометрическое титрование – вид амперометрического титрования, в котором используются два одинаковых индикаторных электрода.

Вольтамперограмма (полярограмма) – зависимость силы тока в электролитической ячейке от потенциала погружённого в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода.

Вольтамперометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на исследовании зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погружённого в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, на котором протекает электрохимическая реакция с участием определяемого вещества.

Вольтамперометрия с быстрой развёрткой потенциала (хроноамперометрия) – вольтамперометрический метод анализа, в котором в процессе измерения величина потенциала изменяется по линейному закону с высокой скоростью.

Время отклика – промежуток времени, за которое потенциал электрода достигает постоянного значения (обычно 90% от максимальной величины).

Вспомогательный электрод (противоэлектрод) – изготовленный из инертного материала электрод, который обеспечивает возможность протекания электрического тока через ячейку.

Высокочастотная кондуктометрия (осциллометрия) – группа кондуктометрических методов, в которых используется электрический ток высокой частоты (мегагерцы).

Газочувствительные электроды – датчики, состоящие из двух электродов, индикаторного и электрода сравнения, и раствора электролита, находящегося в пластиковой трубке; к нижнему концу трубки прикрепляется изготовленная из гидрофобного полимера газопроницаемая мембрана, разделяющая внутренний и анализируемый растворы.

Гальванический элемент – электрохимическая ячейка, в которой происходит превращение энергии химической реакции в электрическую.

Динамические электрохимические методы – электрохимические методы анализа, при проведении которых в цепи протекает электрический ток.

Дифференциальная импульсная вольтамперометрия – вольтамперометрический метод анализа, в котором на линейно изменяющееся постоянное напряжение через одинаковые промежутки времени подают одинаковые дополнительные импульсы, а силу тока измеряют до подачи импульса и в его конце.

Диффузионный потенциал – потенциал, который возникает в результате неравномерного распределения катионов и анионов вдоль границы раздела растворов двух разных электролитов или растворов разной концентрации одного электролита.

Диффузионный ток (I_d) – разность между предельным и остаточным током.

Закон Кольрауша: эквивалентная электропроводность электролита равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов, образующихся при его диссоциации.

Импульсная вольтамперометрия – вольтамперометрический метод анализа, в котором на линейно изменяющееся постоянное напряжение через одинаковые промежутки времени подают одинаковые дополнительные импульсы, а силу тока измеряют до подачи импульса и в его конце.

Инверсионная вольтамперометрия – вольтамперометрический метод анализа, в котором с целью уменьшения нижней границы определяемых концентраций проводится предварительное концентрирование аналита в (на) электроде. Для концентрирования определяемых веществ используют

процессы, протекающие как с изменением степени окисления (электрохимическое концентрирование), так и без изменения степени окисления определяемого вещества, например, адсорбционное концентрирование.

Индикаторный электрод – электрод, на котором происходят электрохимические процессы, приводящие к возникновению аналитического сигнала.

Инертные металлические электроды – вид электродов, изготовленных из химически стойких металлов (платина, золото, иридий и др.), не принимающих участия в электродных реакциях.

Интервал выполнения электродной функции – область активностей определяемого вещества (обычно 10^{-1} – 10^{-6} М), в которой потенциал электрода линейно зависит от десятичного логарифма активности.

Иономер – прибор, позволяющий определять величину рХ (отрицательного логарифма активности иона Х в растворе), в комплекте с соответствующими ионоселективными электродами. Если иономер предназначен для измерения активности только катионов водорода, то его называют *рН-метром*.

Ионометрия – прямые потенциометрические измерения, в которых используется ионоселективный электрод.

Ионоселективные электроды – сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активности определяемого иона в растворе.

Каломельный электрод – один из активных металлических электродов второго рода, используемый в качестве электрода сравнения в электрохимических методах анализа. В состав электрода входит ртуть, покрытая пастой, содержащей Hg_2Cl_2 (каломель) и контактирующая с насыщенным раствором КСl. Потенциал электрода определяется реакцией: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} \downarrow + 2 \text{Cl}^-$.

Кинетическая поляризация (η_t) – вид электрохимической поляризации, который обусловлен медленным переносом электронов на поверхности электродов.

Компенсационный метод измерения ЭДС – способ измерения, при котором ЭДС исследуемого элемента компенсируется внешним источником напряжения. В таком методе для измерения ЭДС используется *потенциометр Погendorфа*.

Кондуктометрическое титрование – электрохимический метод анализа, основанный на измерении изменения удельной электропроводности раствора в зависимости от количества добавленного титранта.

Кондуктометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении удельной электропроводности (или сопротивления) растворов электролитов.

Концентрационная поляризация (η_c) – вид электрохимической поляризации, который возникает вследствие медленной диффузии вещества из объёма раствора к поверхности электрода и приводит к уменьшению потенциала электрода.

Косвенные электрохимические методы – группа электрохимических методов анализа, в которых изменение величины электрического параметра используется для обнаружения конечной точки титрования

Крутизна градуировочной функции – величина углового коэффициента в зависимости потенциала электрода от логарифма активности определяемого вещества. Теоретически при 25 °С крутизна градуировочной функции для однозарядных ионов равна 59,16 мВ, для двухзарядных ионов – 29,58 мВ.

Кулонометр – электролитическая ячейка, подключаемая последовательно с кулонометрической ячейкой, в которой при замыкании электрической цепи со 100% выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометры могут быть гравиметрическими, газовыми, титрационными и фотометрическими.

Кулонометрия – группа электрохимических методов анализа, основанных на измерении количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку при электрохимическом окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде.

Кулонометрическое титрование – кулонометрический метод анализа, при котором определяемое вещество непосредственно не участвует в электродной реакции, но взаимодействует с продуктом электролиза.

Некомпенсационный метод измерения ЭДС – способ измерения ЭДС с помощью электронного вольтметра с очень большим входным сопротивлением (10^{13} Ом).

Объединённый закон Фарадея для электролиза – зависимость массы (m , г) вещества, выделившегося при электролизе от его молярной массы (M , г/моль); числа электронов, принимающих участие в электродной реакции (n); силы тока (I , А) и времени электролиза (t , сек):

$$m = \frac{M}{nF} Q = \frac{MIt}{nF},$$

где F – постоянная Фарадея ($F = 96487$ Кл/моль $\approx 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль).

Остаточный ток – участок вольтамперограммы (полярограммы) от начала её регистрации до начала электрохимической реакции. Появление остаточного тока обусловлено образованием на поверхности ртути двойного электрического слоя, а также восстановлением электроактивных примесей.

Переменно-токовая вольтамперометрия – вольтамперометрический метод анализа, в котором одновременно с медленно нарастающим во времени постоянным напряжением в вольтамперометрическую ячейку подается переменное напряжение малой амплитуды (25–30 мВ) и регистрируется зависимость амплитуды переменного тока от напряжения

Полярографическая волна – участок полярограммы, соответствующий увеличению тока, вызванному протеканием электрохимической реакции с участием определяемого электроактивного вещества. Волна может быть *катодной*, если вещество восстанавливается, или *анодной*, если оно окисляется.

Полярографические максимумы – участки полярограммы, на которых сила тока на которых оказывается больше ожидаемой. Причиной появления *максимумов I рода* является перемешивание раствора в результате движения поверхности капли ртути, вызванного неравномерным распределением величины поверхностного натяжения на ней. *Максимумы II рода* вызваны появлением завихрений внутри капли вследствие слишком быстрого вытекания ртути из капилляра.

Полярография – группа вольтамперометрических методов, в которых в качестве индикаторного электрода используются «капающие электроды» (в «классической полярографии» – ртутный капающий электрод).

Потенциал асимметрии – разность потенциалов между внутренней и наружной сторонами мембраны, возникающая по причине несовпадения свойств разных её сторон.

Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) – величина потенциала, соответствующая половине высоты волны.

Потенциометрический коэффициент селективности (K_{ij}^{pot}) характеристика ионоселективного электрода, показывающая его селективность к постороннему иону i по сравнению с ионом-аналитом j .

Потенциометрическое титрование – электрохимический метод анализа, основанный на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом.

Потенциометрия – группа электрохимических методов анализа, основанных на измерении зависимости равновесного электродного потенциала от активности определяемого иона.

Предельная эквивалентная электропроводность (λ^0) – предельное (ненулевое) значение эквивалентной электропроводности, достигаемое при бесконечном разбавлении раствора.

Предельный ток – максимальное значение тока на вольтамперограмме (полярограмме), достигаемое по мере увеличения приложенного напряжения.

Прямая кондуктометрия – электрохимический метод анализа, основанный на использовании прямолинейной зависимости между удельной электропроводностью раствора и концентрацией определяемого вещества.

Прямая кулонометрия – кулонометрический метод анализа, при котором определяемое вещество вступает в электрохимическую реакцию непосредственно на поверхности электрода.

Прямая потенциометрия – электрохимический метод анализа, основанный на измерении величины ЭДС гальванического элемента и нахождения по ней активности (концентрации) определяемого иона.

Прямые электрохимические методы – группа электрохимических методов анализа, в которых используется зависимость электрического параметра от концентрации (активности) вещества.

Рабочий электрод – индикаторный электрод, который за время измерения оказывает значительное влияние на состав анализируемого раствора.

Равновесный потенциал – электродный потенциал, при котором соответствующие электродные реакции термодинамически равновесны. Потенциал равновесного электрода подчиняется уравнению Нернста.

Статические электрохимические методы – электрохимические методы анализа, при проведении которых сила тока в цепи равна нулю.

Твёрдоконтактные электроды – ионоселективные электроды с подвижными носителями, не содержащие внутреннего жидкостного электрода сравнения. В таких электродах поливинилхлоридная мембрана, содержащая подвижный носитель, нанесена на платиновую, серебряную или медную проволоку.

Удельная электропроводность раствора (κ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) – электропроводность слоя раствора длиной 1 см, находящегося между электродами площадью 1 см^2 . В СИ единица измерения удельной электропроводности $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Уравнение Ильковича – зависимость диффузионного тока от концентрации электроактивного вещества в растворе в классической полярографии:

$$I_d = 607ncD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6} = Kc,$$

где I_d – диффузионный ток (мкА); n – число электронов, участвующих в электродной реакции; c – концентрация электроактивного вещества (ммоль/л); D – коэффициент диффузии вещества ($\text{см}^2/\text{с}$); m – скорость вытекания ртути (мг/с); τ – время жизни капли (сек); K – коэффициент пропорциональности.

Уравнение Нернста – зависимость электродного потенциала от различных факторов:

$$E_{\text{инд}} = E_{\text{инд}}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $E_{\text{инд}}$ – величина реального электродного потенциала; $E_{\text{инд}}^0$ – величина стандартного электродного потенциала; R – универсальная газовая постоянная, n – число электронов, участвующих в полуреакции; F – постоянная Фарадея; a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

Уравнение Никольского-Эйзенмана – зависимость, описывающая влияние посторонних ионов на величину потенциала ионоселективного электрода:

$$E = E_i^0 \pm S \lg(a_i + K_{ij}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j}),$$

где i – ион-аналит (активность – a_i , заряд – z_i); j – мешающий ион (активность – a_j , заряд – z_j); S – крутизна градуировочной функции; K_{ij}^{pot} – потенциометрический коэффициент селективности.

Ферментные электроды – датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт плёнкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию превращения субстрата с образованием веществ, на которые реагирует электрод.

Хлоридсеребряный электрод – один из активных металлических электродов второго рода, широко используемый в качестве электрода сравнения в электрохимических методах анализа. Представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и помещенную в раствор хлорида калия. Потенциал электрода определяется реакцией: $\text{AgCl}\downarrow + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$.

ЭДС гальванического элемента – сумма разности между потенциалами индикаторного электрода и электрода сравнения и диффузионным потенциалом.

Эквивалентная электропроводность (λ , $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) – электропроводность объёма раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества (фактор эквивалентности равен $1/z$, где z – заряд иона), при условии, что электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга. Аналогичная величина, относящаяся не к эквивалентам, а к формульным единицам веществ, называется *молярной электропроводностью* (Λ).

Электрод – граница раздела, на которой электронный механизм переноса заряда (направленное движение электронов) меняется на ионный (направленное движение ионов). В менее строгом смысле под термином «электрод» часто подразумевают проводник электрического тока с электронной проводимостью.

Электрод сравнения – эталон, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода.

Электродный потенциал – разность потенциалов, возникающая на границе проводников электрического тока с электронной и ионной проводимостью.

Электроды с жёсткой матрицей – ионоселективные электроды, имеющие стеклянную мембрану, обладающую селективностью по отношению к определённому иону.

Электроды с кристаллической мембраной – ионоселективные электроды, содержащие твёрдые мембраны, изготовленные из монокристаллического или поликристаллического (порошкообразного) вещества, малорастворимого в воде и обладающего ионной проводимостью.

Электроды с подвижными носителями – ионоселективные электроды, в раствор в органическом растворителе практически нерастворимого в воде и хорошо растворимого в фазе мембраны ионообменника либо нейтрального переносчика удерживается между анализируемым и стандартным растворами с помощью пористого гидрофобного полимерного диска

либо введен в инертную полимерную, например поливинилхлоридную, матрицу.

Электролит – среда, в которой происходит перенос заряда в результате направленного движения ионов.

Электролитическая ячейка – электрохимическая ячейка, в которой происходит электрическая энергия, передаваемая извне, преобразуется в химическую.

Электропроводность (K) – физическая величина, характеризующая способность тела проводить электрический ток и обратно пропорциональная его электрическому сопротивлению.

Электрохимическая поляризация – отклонение потенциала электрода от равновесного значения (величины, рассчитанной по уравнению Нернста).

Электрохимическая ячейка – система, состоящая из электродов и электролита, контактирующих между собой.

Электрохимические методы анализа – группа методов анализа, основанных на использовании процессов, происходящих в электрохимической ячейке.

Ячейка без жидкостного соединения – вид электрохимической ячейки, в которой электроды находятся в одном растворе.

Ячейка с жидкостным соединением – вид электрохимической ячейки, в котором электроды находятся в разных растворах, контактирующих друг с другом с помощью солевого мостика или через пористую перегородку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агасян, П.К. Кулонометрический метод анализа / П.К. Агасян, Т.К. Хамракулов. – М.: Химия, 1984.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т.: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера [и др.]. – М.: «Мир»: ООО «Издательство АСТ», 2004.
3. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / А.Ф. Жуков [и др.]; под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001.
4. Бейтс, Р. Определение рН. Теория и практика: Пер. с англ. / Р. Бейтс; под ред. Б.П. Никольского, М.М. Шульца. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1972/
5. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003.
6. Васильев, В.П. Аналитическая химия: Учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец.: в 2 кн. / В.П. Васильев. – 5-е изд., стер. - М.: Дрофа. – 2005. – 2 кн.
7. Государственная фармакопея Республики Беларусь. (ГФ РБ II): Разработана на основе Европейской фармакопеи. Т. 1. Общие методы контроля лекарственных средств / М-во здравоохран. Респ. Беларусь, УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении»; под общ. ред. А.А. Шерякова. – Молодечно: Тип. «Победа», 2012.
8. Государственная фармакопея Республики Беларусь. В 3 т. Т. 3. Контроль качества фармацевтических субстанций / Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении; под общ. ред. А.А. Шерякова. – Молодечно: «Типография «Победа», 2009.
9. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: Учебник для вузов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2001.
10. Ионметрия в неорганическом анализе / Л.А. Демина [и др.] – М.: Химия, 1991.
11. Корыта, И. Ионоселективные электроды: Пер. с чешск. / И. Корыта, К. Штулик; под ред. О.М. Петрухина. – М.: Мир, 1989.
12. Кристиан, Г. Аналитическая химия: в 2 т. / Г. Кристиан. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
13. Основы аналитической химии. В 2 кн. Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004.

-
- 14.Отто, М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах) / М. Отто. – М.: Техносфера, 2003.
- 15.Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: В двух книгах / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990.
- 16.Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. / Дж. Плэмбек. – М.: Мир, 1985.
17. Хаваш, Е. Ионно- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах: Пер. с англ. / Е. Хаваш. – М.: Мир, 1988.
- 18.Хенце, Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика: Пер. с нем. / Г. Хенце. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
- 19.Худякова, Т.А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т.А. Худякова, А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976.
- 20.Электроаналитические методы. Теория и практика: Пер. с англ. / Под ред. Ф. Шольца. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
- 21.Юинг, Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. / Г. Юинг. – М.: Мир, 1989.
- 22.Harvey, D. Modern analytical chemistry / D. Harvey. – McGraw Hill, 2000.
- 23.Rouessac, F. Chemical analysis: modern instrumentation and methods and techniques / F. Rouessac, A. Rouessac. – 2nd ed. – John Wiley&Sons, Ltd., 2007.
- 24.Wang, J. Analytical electrochemistry / J. Wang. – 2nd ed. – Wiley VCH, 2000.